

# THÈSE

présentée à l'Université Paul Sabatier de Toulouse

en vue de l'obtention

du Grade de Docteur Ès Sciences Physiques

par

Manola ROMERO

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE  
CREATION PAR IRRADIATION DE CENTRES COLORES  
DANS LE FLUORURE DE MAGNESIUM

Soutenue le 23 octobre 1974 devant la Commission d'Examen  
        

MM. P. GAUTIER

Président

|                      |   |            |
|----------------------|---|------------|
| R. LACOSTE           | } | Examineurs |
| R. SCHUTTLER         |   |            |
| Y. GERVAIS DE LAFOND |   |            |
| A. LEBEAU            |   |            |
| J. F. FAUGERE        |   |            |
| A. BLANC             |   |            |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546616\\_0018](https://archive.org/details/IA41546616_0018)

THÈSE

NOM: NUMERO

A ma famille



# THÈSE

présentée à l'Université Paul Sabatier de Toulouse

en vue de l'obtention

du Grade de Docteur Ès Sciences Physiques

par

**Manola ROMERO**

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE  
CREATION PAR IRRADIATION DE CENTRES COLORES  
DANS LE FLUORURE DE MAGNESIUM

Soutenue le 23 octobre 1974 devant la Commission d'Examen

MM. P. GAUTIER

Président

|                      |   |            |
|----------------------|---|------------|
| R. LACOSTE           | } | Examineurs |
| R. SCHUTTLER         |   |            |
| Y. GERVAIS DE LAFOND |   |            |
| A. LEBEAU            |   |            |
| J. F. FAUGERE        |   |            |
| <b>A. BLANC</b>      |   |            |

THE

UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY

OF LEIDEN



LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY

OF LEIDEN

LIBRARY

OF THE  
UNIVERSITY  
OF LEIDEN

- Polonius " Que lisez-vous, Monseigneur ? "
- Hamlet " Des mots, des mots, des mots. "

SHAKESPEARE, Hamlet



UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

|                |                     |
|----------------|---------------------|
| M. LARENG..... | Président           |
| M. MATHIS..... | 1er Vice-Président  |
| M. MARTIN..... | 2ème Vice-Président |

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

|                        |                                                                                                           |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M. BEDOS.....          | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. BLAIZOT.....        | Doyen honoraire                                                                                           |
| M. CAPDECOMME.....     | Doyen honoraire, Recteur honoraire<br>Correspondant de l'Institut                                         |
| M. DIEHL.....          | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. DUPOUY.....         | Membre de l'Institut, Doyen honoraire,<br>Directeur Général honoraire du C.N.R.S.<br>Professeur honoraire |
| M. DURAND Emile.....   | Doyen honoraire                                                                                           |
| M. ESCANDE.....        | Professeur honoraire, Membre de l'Institut                                                                |
| M. GAUSSEN.....        | Professeur honoraire, Correspondant de<br>l'Institut                                                      |
| M. JACQUES.....        | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. MASDUPUY.....       | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. MATHIS.....         | Doyen honoraire                                                                                           |
| M. MIGNONAC.....       | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. MORQUER.....        | Professeur honoraire, Correspondant de<br>l'Institut                                                      |
| M. SECONDAT.....       | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. TEISSIE-SOLIER..... | Professeur honoraire                                                                                      |
| M. VANDEL.....         | Professeur honoraire, Membre de l'Institut                                                                |

PROFESSEURS

|                      |                                          |
|----------------------|------------------------------------------|
| M. CASTERAS.....     | Géologie, Correspondant de l'Institut    |
| M. CAPDECOMME.....   | Minéralogie, Correspondant de l'Institut |
| M. GALLAIS.....      | Chimie, Membre de l'Institut             |
| M. DURAND Emile..... | Physique                                 |
| M. FERT.....         | Physique                                 |
| M. LESBRE.....       | Chimie Organique                         |
| M. HURON.....        | Mathématiques appliquées                 |
| M. MARGULIS.....     | Pédologie                                |
| M. TRICHE.....       | Chimie Analytique et Spectrographie      |
| M. LEDOUX.....       | Zoologie Appliquée                       |
| M. RIVALS.....       | Agriculture                              |



|                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| M. PERRIER.....        | Physique                                    |
| M. MATHIS.....         | Chimie                                      |
| M. CHETAC.....         | Géochimie et Minéralogie                    |
| M. LAPOURCADE.....     | Physique                                    |
| M. ANGELIER.....       | Zoologie                                    |
| Mlle de FERRE.....     | Botanique                                   |
| M. FARRAN.....         | Minéralogie et Géotechnique                 |
| M. LAUDOT.....         | Physique Théorique et Calcul Numérique      |
| M. SERPATY.....        | Biologie Animale                            |
| M. LAGASSE.....        | Electrotechnique                            |
| M. BLANC.....          | Physique Nucléaire                          |
| M. LEREDDE.....        | Botanique                                   |
| M. LELUBRE.....        | Géologie                                    |
| M. TROCHAIN.....       | Botanique                                   |
| M. LALAGUE.....        | Mathématiques Générales                     |
| M. ROUTQUE.....        | Astronomie                                  |
| M. COUCHET.....        | Physique                                    |
| M. ANSELMEAU.....      | Chimie Biologique                           |
| M. MAURET.....         | Chimie Systématique                         |
| M. AULD.....           | Physiologie                                 |
| M. MONTANT.....        | Cryptogamie                                 |
| M. GAUTIER.....        | Physique                                    |
| M. CLUMBYROLLE.....    | Mathématiques                               |
| M. GOURINARD.....      | Géologie                                    |
| M. TILLOU.....         | Minéralogie                                 |
| M. CAMROU.....         | Physique spatiale                           |
| M. LACOSTE.....        | Electrotechnique                            |
| M. THIBAUT.....        | Mécanique Rationnelle et Appliquée          |
| M. MASCART.....        | Mathématiques                               |
| M. MEDJONI.....        | Psychophysiologie                           |
| M. RAYNAUD Pierre..... | Physiologie Animale                         |
| M. ZALPA.....          | Chimie Biologique                           |
| M. SEVELY.....         | Electrotechnique                            |
| M. LOMMELZ.....        | Mathématiques                               |
| M. REY Jean.....       | Biologie végétale                           |
| M. LECARD.....         | Biologie génétique                          |
| M. COULOMB.....        | Physique                                    |
| M. TROCHET.....        | Physique                                    |
| M. LEMONT.....         | Chimie                                      |
| M. BRETSCHEN.....      | Biologie générale                           |
| M. CHABAT.....         | Physiologie animale                         |
| M. ....                | Chimie Organique                            |
| M. ....                | Chimie                                      |
| M. VEDRINE.....        | Géophysique                                 |
| M. DURAND Denis.....   | Géologie                                    |
| M. CARRARA.....        | Physique                                    |
| M. JEANNIN.....        | Chimie Minérale                             |
| M. MAHENC.....         | Chimie                                      |
| M. MIROUSE.....        | Géologie                                    |
| M. PITSCH.....         | Zoologie                                    |
| M. DEGEILH.....        | Physique                                    |
| M. MARTIN J.C.....     | Génie électrique                            |
| M. REY Gérard.....     | Electronique, Electrotechnique, Automatique |



### PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON..... Physique Spatiale

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA..... Physique  
M. MERIO..... Mathématiques appliquées  
Mme LECAL..... Zoologie  
P. PILOD..... Physique  
M. LARROQUE..... Physique  
M. BARRANS..... Chimie  
Melle LAPEYRE..... Mathématiques - Informatique  
M. BERTRAND..... Chimie  
M. DESQ..... Mathématiques  
M. ROCARD..... Electronique  
M. POILBLANC..... Chimie  
M. TOUZE..... Physiologie végétale  
M. FRASNAY..... Mathématiques  
M. CASSAGNAU..... Zoologie  
M. GUERIN..... Mathématiques  
M. PESCIA..... Physique  
M. SOUQUET..... Géologie  
M. SCHNEIDER..... Biologie cellulaire  
M. DE LOTH..... Chimie physique  
M. CASPOTTE..... Physique  
M. PERENNOU..... Informatique  
M. THENOZ..... Génie civil  
M. CAUSSINUS..... Mathématiques appliquées  
M. DURANT Philippe..... Physique  
M. CASTAN..... Informatique  
M. REME..... Mesures physiques  
M. FONTAN..... Physique nucléaire  
M. BAUDRAS..... Chimie biologique  
M. CALVET..... Mécanique des fluides  
M. FAGANT..... Physique  
M. BEAUFILS..... Informatique  
M. BERTHELEMY..... Zoologie  
M. TERJANIAN..... Mathématiques

### MAITRES DE CONFERENCES

M. ATTEIA..... Mathématiques  
M. CUPPENS..... Mathématiques  
Melle BARBANCE..... Mathématiques  
M. VERDIER Pierre..... Physique  
M. GILLY..... Génie mécanique  
M. COTTU..... Génie mécanique



|                      |                                             |
|----------------------|---------------------------------------------|
| M. ROUTIE.....       | Génie chimique                              |
| M. MARAL.....        | Physique                                    |
| M. HURAUX.....       | Physique                                    |
| M. LEGRAND.....      | Génie civil                                 |
| M. ABATUT.....       | Electronique, Electrotechnique, Automatique |
| M. SOTIROPOULOS..... | Chimie organique                            |
| Mme GERVAIS.....     | Chimie inorganique                          |
| M. BONEL.....        | Chimie                                      |
| M. MAUSS.....        | Mécanique                                   |
| M. BANCEL.....       | Mathématiques                               |
| M. JOSSERAND.....    | Mesures physiques                           |
| M. BETOURNE.....     | Informatique                                |
| M. CAMPAN.....       | Psychophysiologie                           |
| M. CLERC.....        | Mécanique                                   |
| M. GRIFONE.....      | Mathématiques                               |
| M. ETTINGER.....     | Mathématiques                               |
| M. LETAC.....        | Mathématiques                               |
| M. BONNET Louis..... | Biologie                                    |
| M. LOUARN.....       | Génétique                                   |

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

|                |                  |
|----------------|------------------|
| M. BACCAR..... | Chimie organique |
|----------------|------------------|

#### CHARGES D'ENSEIGNEMENT

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| M. PRADINES.....         | Mathématiques |
| M. NGUYEN THANH VAN..... | Mathématiques |
| M. GALINIER Michel.....  | Informatique  |

---

### INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

---

#### PROFESSEURS

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| M. NOUGARO.....  | Hydraulique générale et appliquée   |
| M. GARDY.....    | Génie chimique                      |
| M. BIREBENT..... | Electronique appliquée              |
| M. VOIGT.....    | Chimie minérale                     |
| M. MONTEL.....   | Chimie physique et électrochimie    |
| M. THIRRIOT..... | Hydrodynamique                      |
| M. GRUAT.....    | Mécanique des fluides (hydraulique) |
| M. BUGAREL.....  | Génie chimique                      |



### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                     |                                                  |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| M. HAMANT.....      | Botanique                                        |
| Melle BERDUCOU..... | Physiologie végétale                             |
| M. DAT.....         | Mécanique des fluides                            |
| M. FALLOT.....      | Biologie végétale (viticulture et arboriculture) |
| M. TRUCHASSON.....  | Mécanique                                        |
| M. HOFFMANN.....    | Electronique                                     |
| M. ENJALBERT.....   | Chimie                                           |
| M. MARTY.....       | Physique industrielle                            |
| M. LEFEUVRE.....    | Electronique                                     |
| M. ANGELINO.....    | Génie chimique                                   |
| M. DABOSI.....      | Métallurgie                                      |

### MAITRES DE CONFERENCES

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| M. MATHIEU.....     | Chimie analytique    |
| M. TRANNOY.....     | Physique             |
| M. CASTAGNETTO..... | Mathématiques        |
| M. GILOT.....       | Génie chimique       |
| M. CALMON.....      | Techniques agricoles |
| M. MATHEAU.....     | Electronique         |

### CHARGE D'ENSEIGNEMENT

|                  |              |
|------------------|--------------|
| M. NOAILLES..... | Informatique |
|------------------|--------------|

---

## INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

---

### PROFESSEURS

|                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| M. ROQUES.....    | Chimie industrielle |
| M. GRATELOUP..... | Génie électrique    |
| M. MASO.....      | Génie civil         |
| M. MIRA.....      | Génie électrique    |

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                        |          |
|------------------------|----------|
| M. COLLETTE.....       | Physique |
| M. FAGET.....          | Physique |
| M. DURAND Gilbert..... | Chimie   |
| M. SCHUTTLE.....       | Physique |



#### MAITRES DE CONFERENCES

|                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| M. LETURCQ.....         | Génie électrique |
| M. SIRIEYS.....         | Génie civil      |
| M. BROUSSEAU.....       | Physique         |
| M. BESOMBES-VAILHE..... | Chimie           |
| M. VERDIER Alain.....   | Chimie           |

#### CHARGE D'ENSEIGNEMENT

|                |               |
|----------------|---------------|
| M. LACAZE..... | Mathématiques |
|----------------|---------------|

\*                      \*

\*

#### ADMINISTRATION

|                 |                                                     |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| M. PRINEAU..... | Secrétaire Général de l'Université<br>Paul Sabatier |
|-----------------|-----------------------------------------------------|

Liste établie le 30 avril 1974



Que Monsieur le Professeur GAUTIER reçoive mes vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, mais aussi pour la constante amabilité qu'il a toujours montrée.

Monsieur le Professeur SCHUTTLE a assuré la direction de ce travail. Je lui suis très reconnaissante de l'aide qu'il sait si opportunément apporter, et lui sais gré de s'être, en plus, astreint à la tâche fastidieuse de correction du manuscrit.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur LACOSTE et à Monsieur GERVAIS de LAFOND pour leur participation au jury.

Je suis honorée de la présence dans ce jury de Monsieur LEBEAU, Directeur Général Adjoint au Centre National d'Etudes Spatiales. C'est pour moi l'occasion de lui dire combien j'ai été sensible à l'affabilité et à la bienveillance qu'il m'a témoignées.

J'adresse mes sentiments respectueux à Monsieur l'Ingénieur Général PELEGRIN, Directeur de l'ENSAE et Administrateur du CERT.

Monsieur FAUGERE, maintenant Directeur à la Recherche et à la Technologie au CNES, m'a accueillie dans son laboratoire et m'a accordé de nombreuses facilités. J'ai aujourd'hui le plaisir de le remercier de sa présence dans le jury et de lui témoigner la considération et la sympathie que je lui porte.

Monsieur BERRY, Chef du Département d'Etudes et de Recherches en Technologie Spatiale, m'a fait la faveur de

me laisser les mains libres pour continuer cette étude. Je le remercie de sa compréhension et de sa gentillesse.

Je dois une profonde gratitude aux autorités du CEA qui m'ont autorisée à faire certaines de mes expériences au centre de Limeil. J'apprécie que Monsieur BLANC honore de sa présence l'exposé de ce travail et remercie de tout coeur Mademoiselle LAGARDE et Monsieur NOVARO qui m'ont prêté leurs installations et m'ont reçue dans une atmosphère laborieuse et cordiale.

Il m'est agréable de me souvenir de l'aide apportée par tous les membres du DERTS. J'éprouve particulièrement de l'amitié et de la reconnaissance pour Monsieur BOURRIEAU avec qui j'ai eu tant de fructueuses conversations (et qui me supporte à longueur de temps, ce qui n'est pas une mince affaire), pour Madame SOULET qui m'a si soigneusement fait tant de mesures optiques et tracé quelques 3157 courbes (j'oublie peut-être un chiffre) et pour Monsieur PANABIERE à qui je suis redevable, pour sa compétence, du succès des expériences d'irradiation.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux personnes du DERTS qui ont aidé à la préparation matérielle de ce mémoire : à Madame DAUPHIN, Mademoiselle SARRAMEJEAN et Madame LARREGOLA qui en ont assuré la frappe (et qui m'ont avoué ne pas avoir trouvé ce texte passionnant) et à Madame PUJOL qui s'est occupée d'une documentation parfois difficile et de l'édition.

Mes pensées vont également vers ceux qui m'ont donné le goût de ces études, et en particulier Monsieur de FOUQUET, professeur de Métallurgie à l'ENSMA, qui sait si bien raconter la physique à ses élèves.

## PLAN GENERAL

AVANT PROPOS

INTRODUCTION

CHAPITRE I - Le fluorure de magnésium : description,  
centres colorés

CHAPITRE II - Le fluorure de magnésium : conditions  
expérimentales, comportement

CHAPITRE III - Evolution des centres M

CHAPITRE IV - Dégradation par irradiation : les processus  
primaires

CHAPITRE V - Dégradation par irradiation : les processus  
secondaires

CONCLUSION



# CHAPITRE I

## LE FLUORURE DE MAGNESIUM

### DESCRIPTION, CENTRES COLORES

|                                              | Pages |
|----------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                 | 1     |
| 1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU $MgF_2$   | 2     |
| 2. CENTRES F, CENTRES $\beta$                | 7     |
| 2 - 1   Modèle du centre F                   | 7     |
| 2 - 2   Absorption due aux centres F         | 7     |
| 2-2-1   Position, polarisation               | 8     |
| 2-2-2   Position et largeur de bande         | 8     |
| 2 - 3   Luminescence due aux centres F       | 9     |
| 2 - 4   Détermination du nombre de centres F | 9     |
| 2 - 5   Centres $\beta$                      | 10    |
| 3. CENTRES M OU $F_2$                        | 11    |
| 3 - 1   Modèle de centres M dans le $MgF_2$  | 11    |
| 3 - 2   Bandes d'absorption                  | 14    |
| 3-2-1   Position , polarisation              | 14    |
| 3-2-2   Position et largeur de bande         | 15    |

|       |                                       |    |
|-------|---------------------------------------|----|
| 3 - 3 | Bandes de luminescence                | 16 |
| 3 - 4 | Calcul du nombre de centres           | 16 |
| 4.    | AUTRES BANDES D'ABSORPTION            | 18 |
| 4 - 1 | Autres modèles de défauts ponctuels   | 18 |
| 4 - 2 | Bandes d'absorption du $\text{MgF}_2$ | 20 |

## REFERENCES

## CHAPITRE II

---

### LE FLUORURE DE MAGNESIUM

---

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES, COMPORTEMENT

---

|                                                                              | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                                                 | 1     |
| 1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX                                                 | 2     |
| 1 - 1 Mesures optiques                                                       | 2     |
| 1 - 2 Irradiations                                                           | 4     |
| 2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS UTILISES AU DERTS                            | 7     |
| 2 - 1 Echantillons standards                                                 | 7     |
| 2 - 2 Echantillons particuliers                                              | 10    |
| 3. HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS DANS LEUR COMPORTE-<br>MENT AUX IRRADIATIONS | 11    |
| 4. VARIATION DE LA DEGRADATION AVEC LE DEBIT DE DOSE                         | 13    |
| 5. IRRADIATION U.V. D'ECHANTILLONS CONTENANT DES<br>CENTRES F                | 16    |
| 6. REMARQUES SUR LA BANDE D'ABSORPTION A 3200 Å                              | 22    |



## CHAPITRE III

### EVOLUTION DES CENTRES M

|                                                              | Pages |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                                 | 1     |
| 1. MAINTIEN A DIVERSES TEMPERATURES, MESURES<br>À L'AMBIANTE | 3     |
| 1 - 1 Evolution à la température ambiante                    | 3     |
| 1 - 2 Evolution à 50°C et 90°C                               | 5     |
| 1 - 3 Evolution à 0°C                                        | 10    |
| 1 - 4 Recuit à 300°C                                         | 10    |
| 1 - 5 Résumé                                                 | 13    |
| 2. EVOLUTION RAPIDE, MESURES IN-SITU                         | 15    |
| 2 - 1 Conditions expérimentales                              | 15    |
| 2 - 2 Reproductibilité des résultats                         | 17    |
| 2 - 3 Résultats                                              | 19    |
| 3. INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS                  | 26    |
| 3 - 1 Agglutination des centres F                            | 26    |
| 3 - 2 Modèle de Hirai et Matsuyama                           | 28    |
| 3 - 3 Cas du $MgF_2$                                         | 29    |

|       |                                                            |    |
|-------|------------------------------------------------------------|----|
| 3 - 4 | Simulation du cheminement d'un F dans<br>le $\text{MgF}_2$ | 35 |
| 3-4-1 | Description du cristal                                     | 36 |
| 3-4-2 | Influence de l'interaction<br>covalente                    | 39 |
| 3-4-3 | Déroulement du calcul                                      | 39 |
| 3-4-4 | Quelques résultats, conclusions                            | 41 |

## REFERENCES

## CHAPITRE IV

---

### DEGRADATION PAR IRRADIATION :

---

#### LES PROCESSUS PRIMAIRES

---

|                                                                                              | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                                                                 | 1     |
| 1. LES DIVERS MECANISMES PROPOSES POUR LA FORMATION DE DEFAUTS DANS LES HALOGENURES ALCALINS | 5     |
| 1 - 1 Mécanismes non intrinsèques                                                            | 5     |
| 1 - 2 Les premiers mécanismes intrinsèques                                                   | 6     |
| 1 - 3 Le modèle de Pooley (1966)                                                             | 8     |
| 1 - 4 Développements ultérieurs                                                              | 12    |
| 2. CAS DU $MgF_2$ , INFLUENCE DE L'ENERGIE DES ELECTRONS DE LA RADIATION IONISANTE           | 17    |
| 2 - 1 Généralités                                                                            | 17    |
| 2 - 2 Résultats                                                                              | 19    |
| 3. CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'ÉTUDE DE LA CATHODOLUMINESCENCE                          | 25    |
| 3 - 1 Appareillage du CEA                                                                    | 25    |
| 3-1-1 Canon à électrons                                                                      | 25    |
| 3-1-2 Enceinte de tir                                                                        | 29    |

|       |                                                                             |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-1-3 | Détection U.V.                                                              | 29 |
| 3-1-4 | Détection proche U.V.-visible                                               | 31 |
| 3-1-5 | Elévation de température du<br>MgF <sub>2</sub> pendant un tir              | 31 |
| 3 - 2 | Conditions expérimentales au DERTS                                          | 33 |
| 3-2-1 | Enceinte, mise en froid                                                     | 33 |
| 3-2-2 | Irradiations                                                                | 35 |
| 3-2-3 | Mesures optiques                                                            | 37 |
| 3 - 3 | Remarque                                                                    | 39 |
| 4.    | MISE EN EVIDENCE DE LA CATHODOLUMINESCENCE                                  | 40 |
| 4 - 1 | Observation à l'oeil nu                                                     | 40 |
| 4 - 2 | Observations à l'ordre zéro                                                 | 40 |
| 4 - 3 | Recherche de la position spectrale de la<br>lumière émise                   | 41 |
| 4 - 4 | Généralité sur les dépouillements des<br>mesures obtenues entre 7 et 30°K   | 41 |
| 4 - 5 | Influence du nombre de tirs                                                 | 43 |
| 5.    | ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CATHODOLUMINESCENCE DU<br>MgF <sub>2</sub>        | 45 |
| 5 - 1 | Forme de la courbe, maximum                                                 | 45 |
| 5 - 2 | Variation de la luminescence avec la<br>température                         | 51 |
| 5 - 3 | Variation de l'intensité de la luminescence<br>en fonction du débit de dose | 55 |

|       |                                                                          |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.    | COMPARAISON DE LA CATHODOLUMINESCENCE ET DE<br>LA FORMATION DE CENTRES F | 59 |
| 6 - 1 | Résultats des irradiations                                               | 59 |
| 6 - 2 | Remarques                                                                | 62 |
| 7.    | CONCLUSIONS                                                              | 66 |

## REFERENCES



## CHAPITRE V

---

### DEGRADATION PAR IRRADIATION :

#### LES PROCESSUS SECONDAIRES

|                                                                             | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION                                                                | 1     |
| 1. LES DIFFERENTS MODELES                                                   | 3     |
| 1 - 1 Généralités, modèle de Pooley                                         | 3     |
| 1 - 2 Modèle de Farge                                                       | 5     |
| 1-2-1 Description du modèle                                                 | 5     |
| 1-2-2 Conséquence du modèle : disparition des centres M sous ré-irradiation | 6     |
| 1-2-3 Les pièges non saturables                                             | 8     |
| 1 - 3 Autres développements                                                 | 9     |
| 1-3-1 Travaux de Sonder                                                     | 9     |
| 1-3-2 Autres points                                                         | 10    |
| 1-3-3 Travaux d'Agulló López                                                | 12    |
| 1 - 4 Cas des halogénures alcalino-terreux à basses températures            | 13    |
| 1 - 5 Résumé                                                                | 16    |

|       |                                                                            |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.    | RE-IRRADIATION DE CENTRES M DANS LE $\text{MgF}_2$                         | 17 |
| 2 - 1 | Généralités sur les conditions expérimentales                              | 17 |
| 2 - 2 | Reproductibilité des résultats                                             | 20 |
| 2 - 3 | Variation avec la concentration en centres F                               | 24 |
| 2 - 4 | Variation en fonction de la température d'irradiation                      | 27 |
| 2-4-1 | Comportement des centres M<br>( $3700 \text{ \AA}$ )                       | 27 |
| 2-4-2 | Comportement des centres M<br>( $4000 \text{ \AA}$ )                       | 33 |
| 2-4-3 | Comportement des centres F                                                 | 36 |
| 2 - 5 | Remarques sur l'écart à la courbe théorique observé à $+ 10^\circ\text{C}$ | 37 |
|       | CONCLUSION                                                                 | 41 |
|       | REFERENCES                                                                 |    |

## A V A N T   P R O P O S

Au lecteur ...

Ce mémoire traite des centres colorés dans le fluorure de magnésium et peut être vous demandez vous quelles sont les raisons ayant conduit à sélectionner ce matériau.

Il présente, en effet, un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels ceux d'avoir une structure assez complexe, d'avoir donné lieu à peu d'études - d'où un manque certain de données expérimentales pouvant permettre ou soutenir d'éventuels calculs - et enfin d'être différent, quoique voisin, des halogénures alcalins sur lesquels beaucoup de choses restent à faire.

Aussi, et quoique par la suite le côté un peu marginal du  $\text{MgF}_2$  ait permis de le considérer comme une pierre de touche pour tester la validité des modèles existants pour les halogénures alcalins, les motivations de ce choix étaient-elles plutôt liées, primitivement, aux applications possibles.

En effet, la plupart des expériences qui sont relatées ici ont été faites en utilisant les moyens du Département d'Etudes et de Recherche en Technologie Spatiale, grâce à une bourse d'études que le Centre

National d'Etudes Spatiales a attribuée à l'auteur car le fluorure de magnésium est susceptible d'être embarqué sur satellite. Ce composé est le seul, avec le fluorure de lithium, à être transparent à 1216 Å, où se trouve la raie Ly  $\alpha$  de l'hydrogène.

Cette émission, qui a un grand intérêt astronomique, ne peut être étudiée depuis la surface de la planète car elle est absorbée par l'atmosphère. L'observation en est donc faite sur orbite, dans les ceintures de radiations. Celles-ci créent, dans les matériaux qui constituent les fenêtres, des centres colorés provoquant des absorptions donc en altérant la transparence.

L'utilisation du fluorure de magnésium est préférable à celle du fluorure de lithium car il est bien moins sensible à cette dégradation. Encore faut-il évaluer cette dernière, si possible pendant la phase de réalisation de l'expérience astronomique.

Une étape essentielle dans la prévision consiste en des irradiations faites au sol et qui sont sensées représenter les radiations reçues en orbite. Or, les caractéristiques de l'environnement spatial sont telles qu'il est impossible de les reproduire exactement. Un certain nombre d'approximations sont alors nécessaires, auxquelles il faut apporter des justifications. Les approximations, dues aux performances des accélérateurs et des enceintes, sont généralement l'emploi d'une radiation plus intense que celle rencontrée dans l'espace, monocinétique et monodirectionnelle, et composée d'un seul type de particules. Les justifications, elles, ne sont vraiment données que si les mécanismes de création de défauts sont bien connus.

Une étude fondamentale, comme celle faite sur le  $\text{MgF}_2$ , peut donc permettre de mieux comprendre la complexité du problème de la simulation spatiale, en précisant à quels niveaux influent les différents paramètres d'irradiation tels le débit de fluence, l'énergie et la nature des particules, les effets de synergie...



## I N T R O D U C T I O N



Des centres colorés, se traduisant par des bandes d'absorption dans le spectre de transmission, apparaissent dans les halogénures alcalins lorsque ces derniers sont soumis à des radiations.

Deux domaines de recherche, distincts mais dépendants, leur sont attachés.

Le premier, dans lequel a été fait le plus grand volume de travaux, concerne l'étude des défauts ponctuels proprement dit : structure, interaction avec le champ cristallin, influence sur les diverses propriétés (optiques, électriques ou autres) du matériau, etc...

La deuxième, qui nécessite l'apport des données expérimentales du précédent, a trait aux mécanismes de formation des centres colorés.

Le défaut le plus commun est le centre F, qui est une lacune d'ion halogène ayant capturé un électron. Son anticeutre, ou défaut qui par recombinaison avec le précédent reconstitue le réseau parfait, est un interstitiel en association quasi-moléculaire avec les ions halogènes d'une direction cristallographique  $[110]$ ; c'est le centre H.

Ces centres sont créés par irradiation, même lorsque cette dernière ne peut donner lieu à des échanges de quantité de mouvement suffisants pour déplacer les ions.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer comment se forment les défauts.

Le phénomène initial a successivement été assimilé à un évènement de nature non intrinsèque (c'est-à-dire faisant intervenir des impuretés, des dislocations ou des micro-vides ...), à une double ionisation de l'ion halogène, puis à une ionisation simple suivie d'une désexcitation a-radiative où le transfert d'énergie à un ion est suffisant pour amorcer une série de collisions focalisantes.

Cette séquence, qui part de l'interaction radiation-réseau et aboutit à la formation d'une paire lacune-interstitiel, constitue les processus primaires.

L'allure de la cinétique de dégradation, ou évolution du nombre de centres en fonction de la durée de l'irradiation ou de la dose absorbée, est conditionnée par la mobilité de certains des éléments mis en jeu. Les recombinaisons induites par ces éléments mobiles, qui peuvent selon les modèles être des excitons, des lacunes ou des interstitiels, sont les processus secondaires.

Ils ne sont pas négligeables, car dans la plupart des expériences seuls les centres suffisamment stables sont observables.

Ce travail sur le fluorure de magnésium a été orienté dans deux directions différentes. D'une part, sa parenté avec halogénures alcalins jointe à sa structure quadratique font qu'il a été étudié afin d'analyser, dans un souci d'extension et de vérification, les modèles de formation de centres colorés très superficiellement évoqués ci-dessus.

D'autre part, compte tenu du manque d'informations expérimentales sur ce composé, l'observation du comportement du

MgF<sub>2</sub> et de ses bandes d'absorption lorsqu'il est soumis à différentes sollicitations (irradiations, recuits ...) a été abordée, quoique ne constituant pas le sujet principal de cette étude.

Les deux premiers chapitres, qui sont très courts, sont destinés à présenter le matériau. Dans le premier, les propriétés générales telles la structure et les modèles des différents défauts ponctuels sont exposés. Dans le second, les conditions expérimentales communes à la plupart des expériences sont décrites, ainsi que les résultats de quelques observations préliminaires.

Les chapitres suivants sont relativement indépendants les uns des autres.

Ils ont été conçus chacun comme un tout, comprenant la présentation du sujet qu'il traite, l'analyse du contexte dans lequel il se situe - d'où, d'ailleurs, la brièveté de cette introduction - et le détail des expériences faites. Ce parti-pris a l'inconvénient d'imposer des répétitions qui alourdissent le texte mais il en facilite la lecture.

Le chapitre III est consacré à l'évolution des bandes d'absorption dues aux centres colorés lorsque le matériau est maintenu à diverses températures. Il comporte tout d'abord une compilation des résultats obtenus sur des échantillons vieillis pendant de longues durées en étuve et mesurés à l'ambiante. Ces mesures ont fait apparaître une phase transitoire, aussi les durées courtes ont-elles également été étudiées avec des mesures de transmission in-situ. Enfin, une interprétation qualitative du comportement observé est donnée.

Dans le chapitre IV est abordée la création des défauts. Il est consacré aux mécanismes primaires. Une revue des différents modèles est faite; elle met en évidence l'importance de l'ionisation comme point de départ du mécanisme, et de la cathodoluminescence à basses températures comme processus concurrent de l'apparition de défauts, du moins dans le cas des halogénures alcalins. Les expériences d'irradiation avec des électrons d'énergie comprise entre 0,5 et 2 MeV montrent que l'ionisation est également primordiale dans le cas du  $\text{MgF}_2$ . La luminescence sous excitation électronique de ce corps est ensuite mise en évidence, son spectre, son évolution en fonction de la température et du débit de fluence sont observés. Une certaine anti-corrélation apparaît entre la formation des défauts et la cathodoluminescence, mais elle n'est pas totale, ce qui laisse supposer une grande influence des phénomènes secondaires.

Aussi le chapitre V est-il consacré à ces derniers. Parmi les différents modèles passés en revue, une attention particulière est portée à ceux dans lesquels l'élément mobile, qui conditionne l'allure de la cinétique de formation de centres stables, est l'interstitiel. Une des conséquences de ce type de modèle est la disparition, lors de ré-irradiations, des centres complexes. Des expériences exploitant ceci ont donc été faites sur le  $\text{MgF}_2$ . Elles montrent d'une part que le rôle des interstitiels y est essentiel, d'autre part que l'explication communément admise du comportement de ce corps sous irradiation à basses températures est sujette à caution.

Avant de pénétrer plus avant dans le sujet, une remarque concernant les unités s'impose. Il en existe plusieurs, plus ou moins usitées, pour quantifier les doses. L'unité

légale est le  $\text{J m}^{-3}$ ; la plus universellement utilisée est le rad ( $1 \text{ rad} = 10^{-5} \text{ J/g}$ ); celle qui aurait le maximum de signification physique, caractérisant la densité moyenne d'énergie d'ionisation par atome serait le  $\text{eV/atome}$ .

L'unité qui a été employée ici, par tradition et par commodité plutôt que par esprit de contradiction (?) est le  $\text{MeV cm}^{-3}$ , bien adapté aux irradiations par électrons. C'est une habitude fort répandue parmi les auteurs qui traitent d'irradiation de cristaux ioniques.

Il peut être utile de rappeler que  $1 \text{ MeV cm}^{-3}$  est égal à  $1,5 \text{ J m}^{-3}$  et, dans le  $\text{MgF}_2$ , à  $5,05 \cdot 10^{-9} \text{ rad}$  et  $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ eV/atome}$ .



# CHAPITRE I

---

LE FLUORURE DE MAGNESIUM :

DESCRIPTION, CENTRES COLORES



## I N T R O D U C T I O N

---

Le fluorure de magnésium est un corps qui est presque complètement ionique (Ref.1). La mobilité des porteurs y est faible et, même fortement dopé ou incluant un grand nombre de défauts, il demeure un isolant.

Sa bande interdite est grande et son spectre de transmission s'étend dans l'ultra-violet jusqu'à 1130 Å. Dans l'infra-rouge, la coupure n'est pas franche et on la situe vers 75000 Å.

C'est un halogène alcalino-terreux, proche cousin des halogénures alcalins. Comme c'est le cas pour ces derniers, l'exposition aux radiations fait apparaître des bandes d'absorption dans son spectre de transmission. Ces bandes sont dues à la création de défauts de réseau dont les principaux sont des lacunes d'ions halogènes. Dans les halogénures alcalins, il n'est pas nécessaire que la radiation incidente puisse produire des transferts de quantité de mouvement assez importants pour déplacer les ions pour que ces défauts se créent. Les U.V. et les X mous sont généralement suffisants.

Ce court chapitre est consacré à la description du fluorure de magnésium, d'un point de vue assez général (structure, identification des centres).

Les propriétés physiques (point de fusion, paramètres de mailles, densité, propriétés optiques et électriques...) de ce corps ont été compilées par Duncanson et Stevenson (ref.2). Elles ne seront rappelées ici que dans la mesure où elles auront un rapport direct avec les défauts.

## 1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU $\text{MgF}_2$

---

Le fluorure de magnésium a une symétrie quadratique (type  $\text{TiO}_2$  ou cassiterite). La figure 1 reproduit l'empilement des atomes. La figure 1a montre l'allure d'une maille. La figure 1b montre que les plans nommés P1 (plans de base de la cellule et ceux nommés P2 (plans parallèles aux précédents et passant par l'atome central de la cellule) se déduisent les uns des autres par une rotation de  $90^\circ$  et une translation  $(a/2, a/2, c/2)$ .

Les paramètres de mailles sont :

$a$  = distance intéroatomique selon  $[100]$  et  $[010]$ ,

$a = 4,623 \text{ \AA}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;

$c$  = distance intéroatomique selon  $[001]$ ,

$c = 3,052 \text{ \AA}$  à  $25^\circ\text{C}$

Dans le modèle des sphères dures, on peut attribuer aux ions les rayons  $0,7 \text{ \AA}$  pour  $\text{Mg}^{++}$  et  $1,3 \text{ \AA}$  pour  $\text{F}^-$ . Ces dimensions sont identiques à celles des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{F}^-$  du  $\text{LiF}$ . Ce dernier corps est cubique. A titre d'exemple la représentation des plans (001) et  $(\bar{1}10)$  du  $\text{LiF}$  et du  $\text{MgF}_2$  a été faite en figure 2a. La figure 2b montre ces mêmes plans pour un halogénure alcalin considéré comme plus classique, le  $\text{KCl}$ .

La symétrie de la structure du  $\text{MgF}_2$  est décrite par le groupe d'espace

$$\begin{matrix} D_{4h}^{14} \\ 4h \end{matrix} - P4_2 / mnm$$

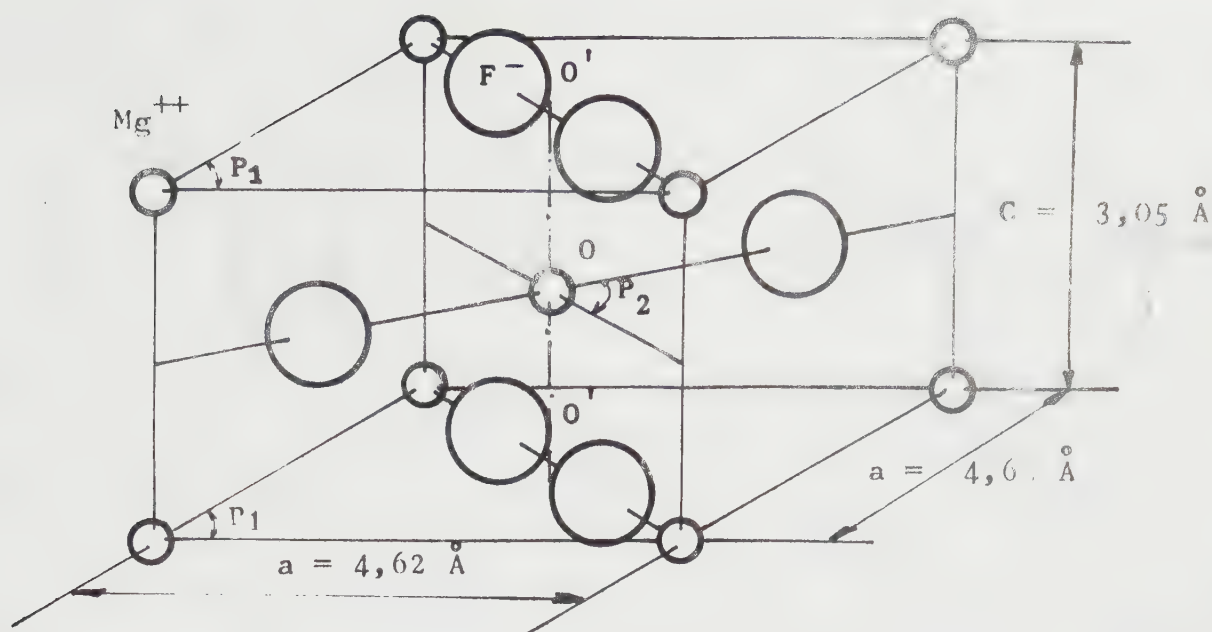


FIGURE 1a : Cellule de fluorure de magnesium

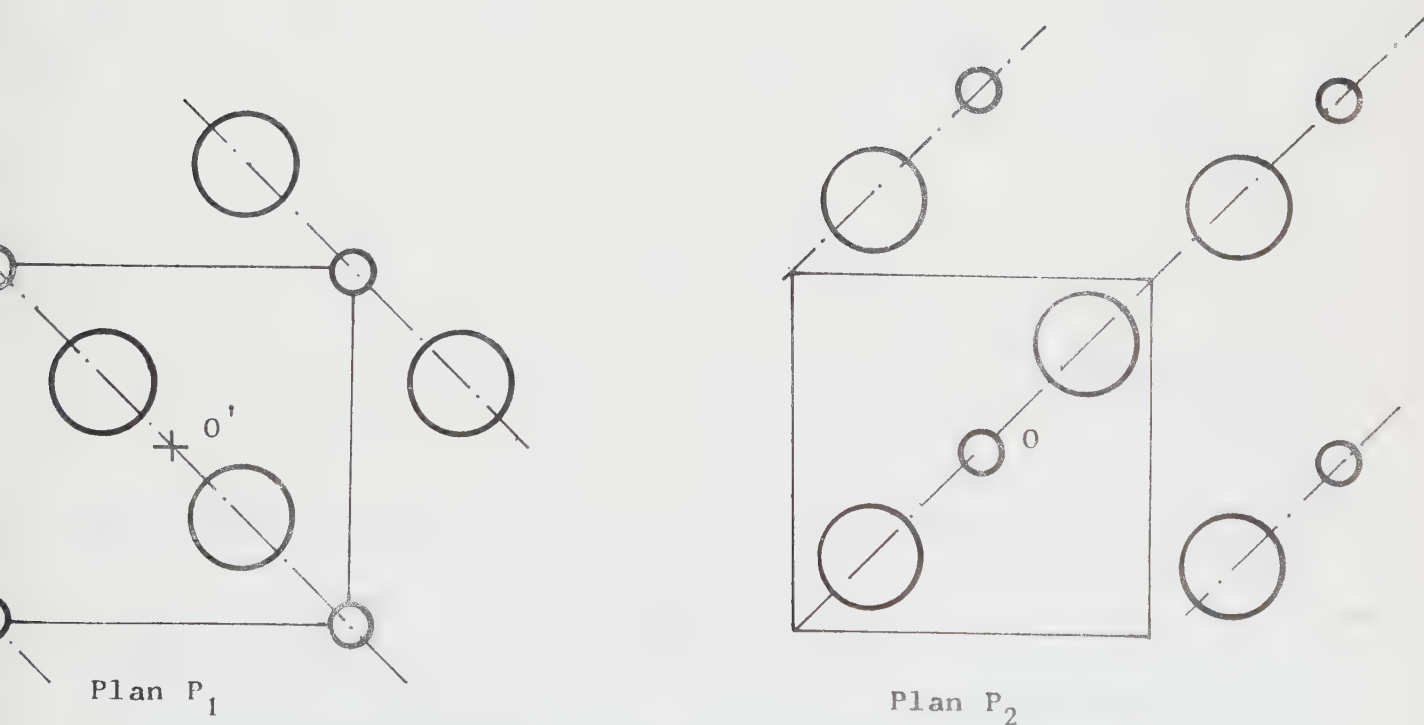
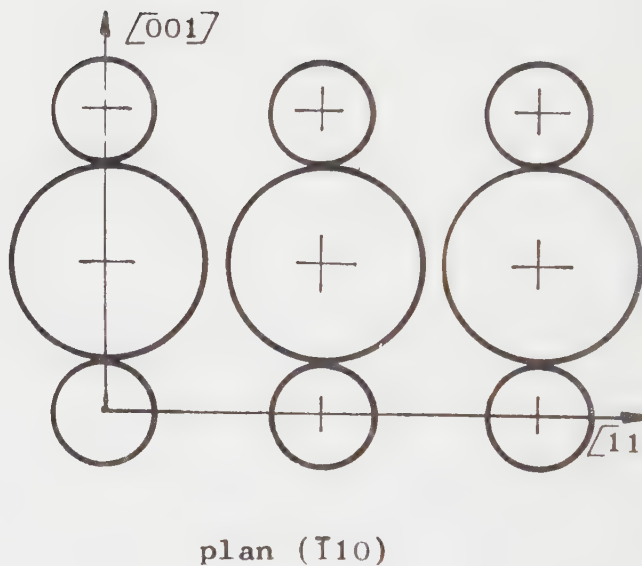
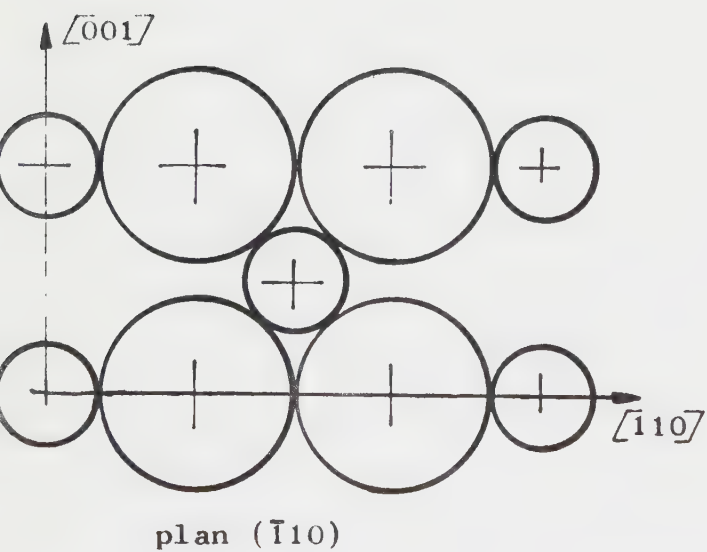
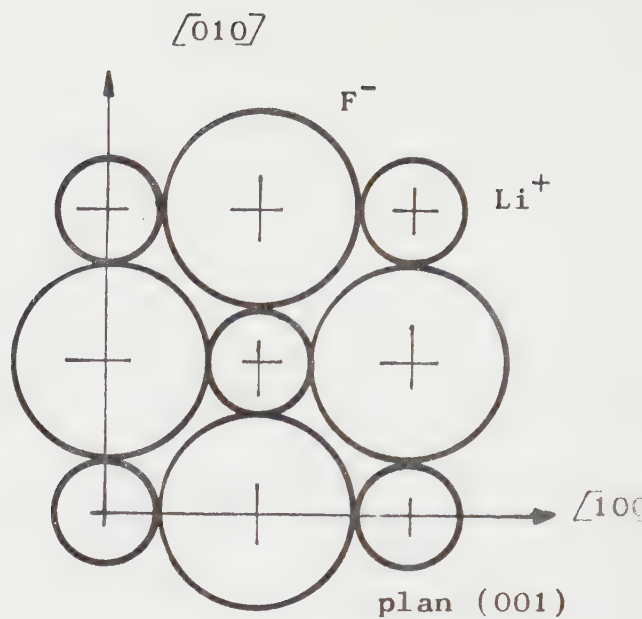
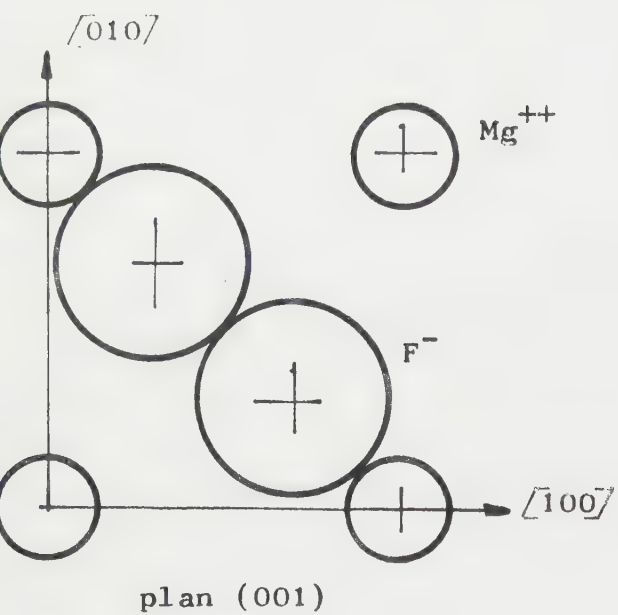


FIGURE 1b : Détail des plans (001) montrant qu'ils se déduisent les uns des autres par une translation ( $a/2, a/2, c/2$ ) et une rotation de  $\pi/2$



échelle : 1 Å



FIGURE 2a : Détails des principaux plans cristallographiques du LiF et du  $\text{Mg F}_2$ .

Rayons des ions

|   |                         |   |                  |         |
|---|-------------------------|---|------------------|---------|
| ( | dans le LiF             | ( | $\text{Li}^+$    | : 0,7 Å |
|   |                         | ( | $\text{F}^-$     | : 1,3 Å |
|   | dans le $\text{Mg F}_2$ | ( | $\text{Mg}^{++}$ | : 0,7 Å |
|   |                         | ( | $\text{F}^-$     | : 1,3 Å |

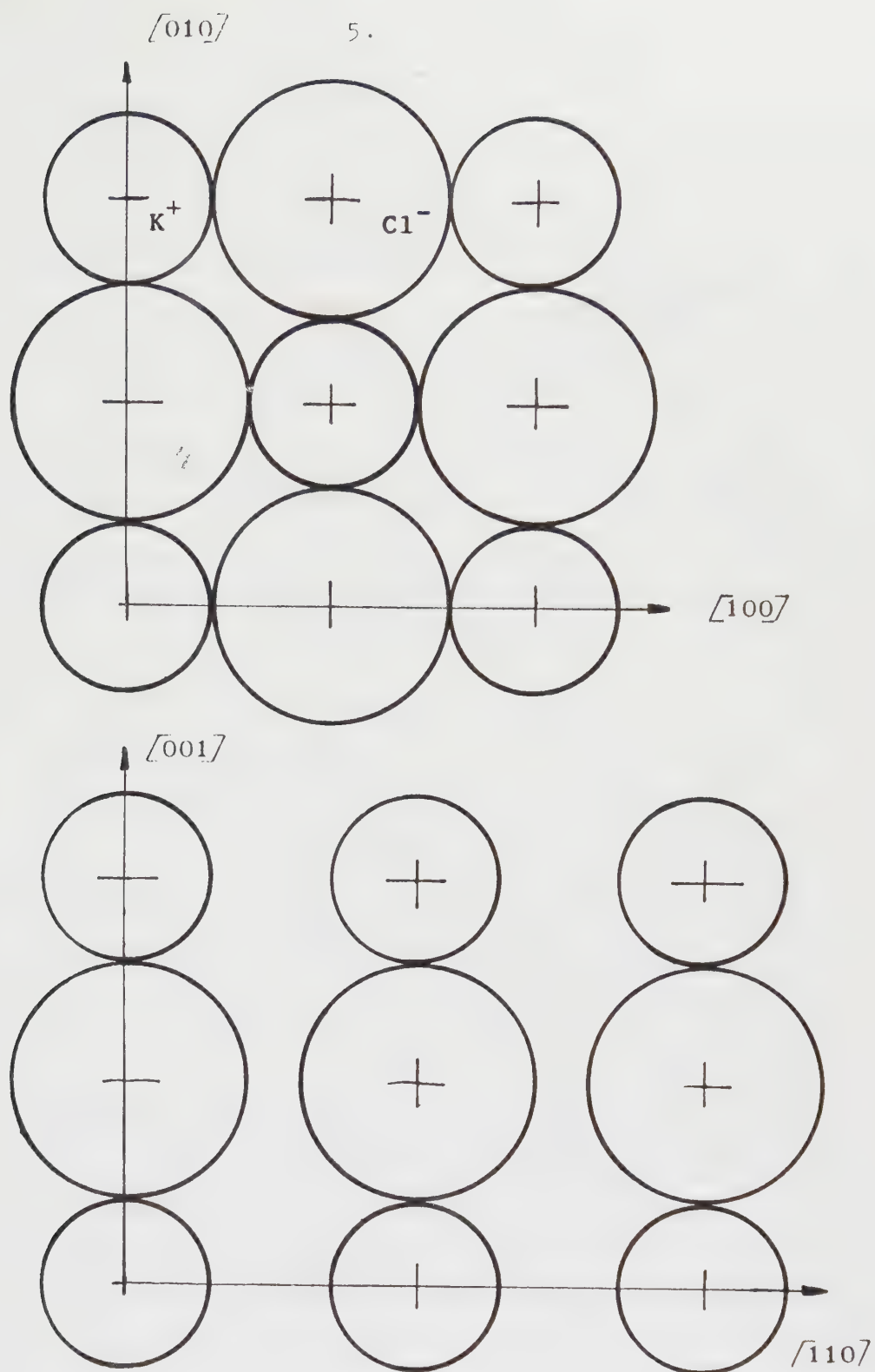


FIGURE 2b : Détails, à la même échelle qu'en figure 2a, des principaux plans cristallographiques du KCl.

Les rayons des ions sont de  $1,3 \text{ \AA}$  pour  $K^+$  et de  $1,8 \text{ \AA}$  pour  $Cl^-$

Les atomes de magnésium sont localisés à des sites de symétrie  $D_{2h}$ .

Les atomes de fluor occupent des sites de symétrie  $C_{2v}$ .

Autour de chaque atome de magnésium il y a 6 atomes de fluor ( $u = 0,314$  dans le modèle des sphères dures) :

- 2 à la distance  $r_{13} = \sqrt{2} \times u a = 2,05 \text{ \AA}$  dans le plan (001) de l'atome Mg,

- 4 à la distance  $r_{23} = \left[ 2a^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 + \frac{c^2}{4} \right]^{1/2} = 1,95 \text{ \AA}$

Autour de chaque atome de fluor il y a 9 atomes de fluor :

- 1 à la distance  $r_{35} = \sqrt{2} a (1 - 2u) = 2,44 \text{ \AA}$  dans le plan (001) de l'atome F,

- 8 à la distance

$$r_{34} = \left[ a^2/4 + (2u - 1/2)^2 a^2 + c^2/4 \right]^{1/2} = 2,83 \text{ \AA}$$

2 autres atomes de fluor, à la distance  $3,45 \text{ \AA}$  peuvent également être considérés comme très voisins.

## 2 - CENTRES F, CENTRES $\beta$

Duncanson et Stevenson (Ref.2) ont signalé l'apparition d'une large bande d'absorption à 2550 Å dans le  $\text{MgF}_2$  irradié. Hills et Mc Bride (Ref.3) ont, en 1964, suggéré l'assimilation du centre qui est à l'origine de cette absorption à un centre F, bien connu dans les halogénures alcalins. Blunt et Cohen (Ref.4) en 1967 et Sibley et Facey (Ref.5 et 6) en 1968 et 1969 ont approfondi cette hypothèse en faisant des mesures de polarisation optique. Cette interprétation a été confirmée par les mesures par résonance paramagnétique électronique de Kolopus, Lewis, Unruh et Nelson en 1971 (Ref.7).

### 2 - 1 Modèle du centre

Lorsqu'une lacune d'ion halogène est créée dans un réseau ionique, elle a une charge effective positive, donc tendance à capturer un électron. Ce modèle a, pour la première fois, été proposé pour le centre coloré intrinsèque le plus fréquent dans les halogénures alcalins par de Boer en 1937 (Ref.8). C'est le centre F.

Il existe, dans le  $\text{MgF}_2$ , deux sortes de sites anions de symétrie orthorhombique  $C_{2v}$  (Ref.4). L'axe  $C_2$  est pour l'une selon  $[110]$ , pour l'autre selon  $[1\bar{1}0]$ .

Le centre F dans le  $\text{MgF}_2$  a été étudié théoriquement par Harker (Ref. 21) qui conclue que la distorsion du réseau autour de la lacune est négligeable.

### 2 - 2 Absorption due aux centres F dans le $\text{MgF}_2$

Comme dans les halogénures alcalins, l'absorption du centre F est attribuée à la transition  $1s \rightarrow 2p$ . Les trois

transitions depuis le fondamental sont permises.

### 2-2-1 Position, polarisation

Le triplet d'orbitales 2p est clivé en singulets par l'environnement  $C_{2v}$ .

L'absorption F se situe vers 2550 Å. Cette bande est, en fait, légèrement anisotrope (2550 Å en  $E \perp C$ , 2650 Å en  $E // C$  à la température ambiante). On peut rapprocher cette valeur des 2500 Å qui est le maximum d'absorption dû aux centres F dans le LiF.

Le modèle F demanderait trois composantes. On attribue l'anisotropie de la bande au clivage masqué par la largeur des bandes.

L'exposition à de la lumière à vecteur électrique E parallèle ou perpendiculaire à la direction cristallographique  $[001]$  d'un échantillon à faces parallèles aux plans (110) réduit proportionnellement les deux composantes : il s'agit bien d'un seul centre à légère asymétrie tetragonale par rapport à l'axe C.

La force d'oscillateur attribuée à la transition dépend de la polarisation de la lumière incidente. On aurait (Ref. 5)  $f_{//} / f_{\perp} = 1,1$ . La force d'oscillateur moyenne serait de l'ordre de 0,9.

### 2-2-2 Position et largeur de bande en fonction de la température

La largeur à mi-hauteur et la position du pic ont été étudiées en fonction de la température par Sibley et

Facey (Ref. 6).

La largeur à mi-hauteur est approchée par l'expression

$$W_{1/2}^2 (T) = W_{1/2}^2 (0) \coth (h\nu_g/2kT)$$

Il est trouvé :

$$\nu_g = 9,0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$W_{1/2} (0^\circ\text{K}) = 0,598 \text{ eV}$$

$$W_{1/2} (300^\circ\text{K}) = 0,81 \text{ eV}$$

## 2 - 3 Luminescence due aux centres F

L'excitation par une lumière incidente à 2537 Å produit une bande de luminescence à 4300 Å.

L'émission de luminescence n'a pas de polarisation préférentielle.

## 2 - 4 Détermination du nombre de centres F

Pour les calculs du nombre de centres F à partir de la mesure de la transmission optique, la formule de Smakula corrigée par Dexter est employée :

$$fN_F = 0,87 \cdot 10^{-17} \alpha(\alpha^2 + 2)^{-2} W \mu$$

$\alpha$  représente l'indice de réfraction à 2550 Å ( $\alpha = 1,4$ ):

W la largeur de bande à mi-hauteur ( $W = 0,81$  eV);

f la force d'oscillateur ( $f = 0,9$ ) ;

$\mu$  le coefficient d'absorption à  $2550 \text{ \AA}$ ;

$\mu$  est défini par  $\mu = \frac{1}{e} \log T_i/T_f$

où e est l'épaisseur de la zone irradiée ;

$T_i$  la transmission avant irradiation ;

$T_f$  la transmission à  $2550 \text{ \AA}$  après irradiation ;

et  $N_F$  (parfois appelée  $n_F$ ) est la concentration moyenne exprimée en nombre de centres par  $\text{cm}^3$ .

La quantité  $eN_F$ , densité surfacique en centres F (nombre de F/ $\text{cm}^2$ ) est également souvent employée.

## 2 - 5 Centres $\beta$

Parallèlement à l'apparition d'une bande d'absorption due aux centres F à  $2550 \text{ \AA}$ , une absorption à  $1170 \text{ \AA}$  se produit. Cette bande a été attribuée à des centres  $\beta$ , c'est-à-dire à des excitons se trouvant au voisinage immédiat de centres F. Tsuboi et Kato (Ref. 9) l'ont étudiée et ont trouvé un facteur de proportionnalité constant entre les densités optiques K (ramenées aux valeurs avant irradiation) de cette bande et de celle à  $2550 \text{ \AA}$  :

$$K_{\beta} / K_F = 0,6$$

### 3 - CENTRES M OU $F_2$

Hills et Mc Bride (Ref. 3) ont également, parallèlement à leurs observations sur la bande F, remarqué l'apparition sous irradiation d'une bande d'absorption centrée sur 3700 Å et suggéré l'assimilation du centre la produisant à un centre M. Le modèle actuellement vérifié du centre M dans les halogénures alcalins a été proposé par Van Doorn et Haven (Ref. 10 et 11) et mis au point par Pick (Ref. 12). Il s'agit de l'association en plus proches voisins de deux centres F. De ce fait, une tendance actuelle est de rebaptiser ce centre " $F_2$ ".

L'analyse et une partie de l'identification des centres M dans le  $MgF_2$  ont été faites par Blunt et Cohen (Ref. 4). Sibley et Facey (Ref. 5) ont complété l'identification et étudié l'action de la température.

#### 3 - 1 Modèles de centres M dans le $MgF_2$

Il existe trois sortes de centres M dans le  $MgF_2$  :

- $M(D_{2h})$  formé par 2 lacunes adjacentes dans un plan (001), d'axe  $[110]$  ; ce centre a une symétrie  $D_{2h}$  d'axe  $[110]$ ,  $[110]$  ou  $[001]$  ;
- $M(C_{2h})$  formé par 2 lacunes adjacentes dont l'axe est à  $11^\circ$  de la direction  $[110]$ , la symétrie est monoclinique  $C_{2h}$  ; il y a 4 orientations de  $M(C_{2h})$  :

2 à  $11^\circ$  de  $[110]$

2 à  $11^\circ$  de  $[110]$

les 4 ayant leur seul axe  $C_2$  selon l'axe C du cristal ;

- $M(C_1)$  où la liaison F-F est approximativement selon  $[011]$ . Leur symétrie est triclinique, il en existe 6 orientations.

L'association de deux lacunes parallèlement à l'axe C est parfois considérée comme possible. Elle correspondrait alors à un  $M(C_{2v})$ .

Des exemples des différents types de M sont représentés figure 3.

Dans tous les cas, une déformation du réseau existe certainement autour du centre. On admet cependant que la notation de symétrie reste valable.

Les distances entre les F constituant les centres M sont, pour le cristal parfait de 2,44 Å pour  $M(D_{2h})$ , de 3,45 Å pour  $M(C_{2h})$  et de 2,83 Å pour  $M(C_1)$ . Pour le cristal réel, on admet généralement une déformation du réseau raccourcissant ces longueurs d'environ 10%.

Les règles de sélection pour les transitions de dipole électrique  $(\sigma 1s)^2$  à  $(\sigma 1s \sigma 2p)$  et  $(\sigma 1s \pi 2p)$ , les deux premiers états excités, proviennent de l'assimilation à une molécule d'hydrogène plongée dans un milieu diélectrique (le  $MgF_2$  a une constante diélectrique moyenne de 5,26).

Les transitions ne concernent qu'un électron sur les deux piégés. Dans le schéma d'orbitales moléculaires, la symétrie des divers états peut être décrite au moyen d'orbitales s ou p. Généralement les orbitales p peuvent être caractérisées

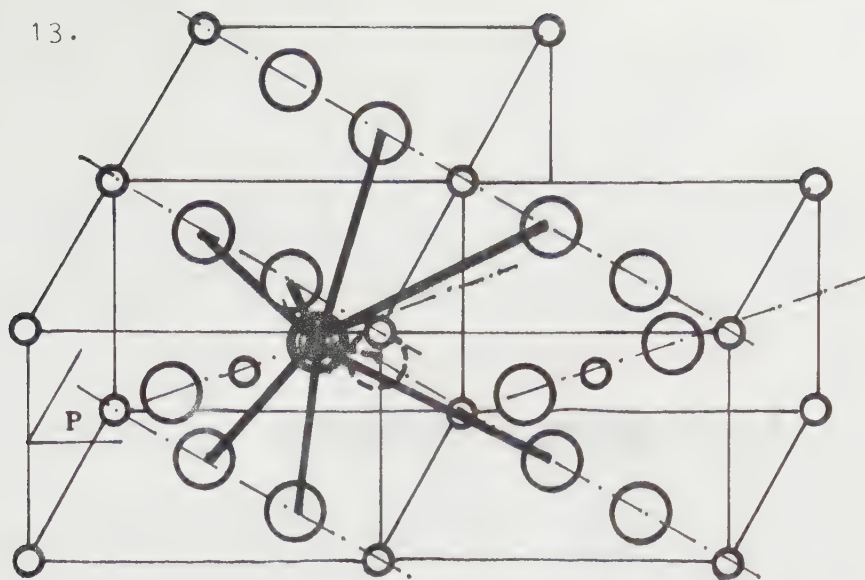


FIGURE 3a : Cellules de  $\text{MgF}_2$ . L'un des sites fluor, situé dans le plan P, est particularisé. Ses 8 sites plus proches voisins situés aux cotes  $\pm c/2$  par rapport au plan P sont indiqués.

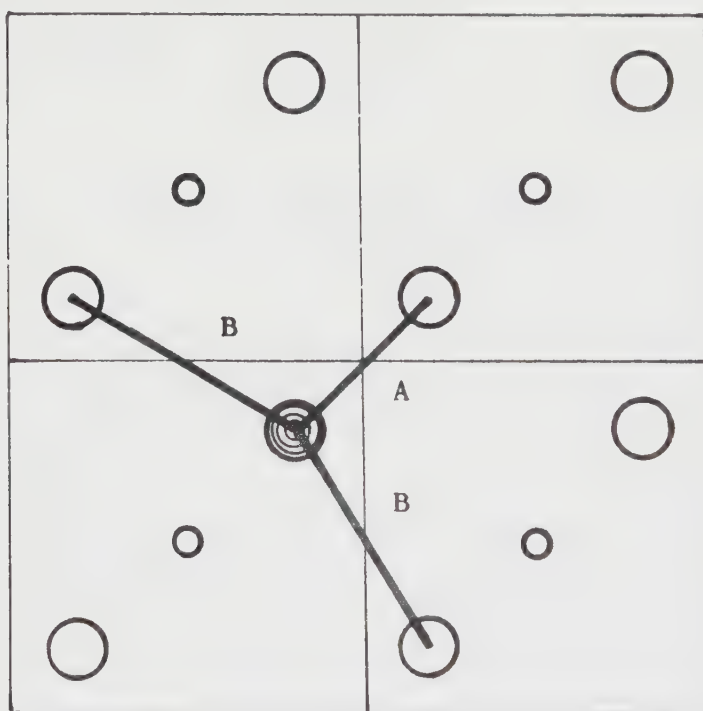


FIGURE 3b : Détail du plan P montrant les plus proches voisins du site particularisé qui appartiennent à ce plan.

FIGURE 3 : Description des 11 plus proches voisins d'un site fluor. L'association d'un centre F occupant ce site avec un autre centre F occupant l'un des 11 sites voisins forme un centre M. Les liaisons montrées en figure 3a correspondent à des M ( $C1$ ), la liaison A de la figure 3b à un M ( $D2h$ ), les liaisons B à des M ( $C2h$ ).

par une orbitale  $\sigma$  selon la liaison F-F et par les deux orbitales  $\pi$  perpendiculaires à la précédente.

### 3 - 2 Bandes d'absorption

#### 3-2-1 Positions, polarisations

Une irradiation à température ambiante produit surtout une bande à 2550 Å et une à 3700 Å. Sibley et Facey (Ref. 5) ont remarqué une bande d'absorption apparaissant à 4000 Å lorsque la température d'irradiation est plus faible et Blunt et Cohen (Ref. 4) ont observé la formation d'une bande d'absorption à 3200 Å lorsqu'un échantillon déjà irradié est exposé à de la lumière dont la longueur d'onde est 3700 Å.

Les techniques expérimentales employées pour identifier les bandes d'absorption dues aux centres M sont essentiellement au nombre de deux. La première est l'analyse de l'anisotropie des bandes au moyen de lumière polarisée ; elle conduit à repérer les axes de symétrie des centres provoquant l'absorption. La seconde est l'étude des corrélations existant entre les concentrations. Un centre M étant formé de deux centres F en plus proches voisins, on s'attend à une relation de la forme  $n_M = \alpha n_F^2$  où  $n$  désigne les concentrations en F et M et  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité.

La bande à 3700 Å est, d'après Blunt et Cohen, fortement dichroïque, elle absorbe la lumière à  $E \perp C$ . Sibley et Facey ont trouvé une relation de proportionnalité entre la concentration en défauts la produisant et le carré de la concentration en centres F. Cette bande a donc été identifiée comme provenant du centre M à symétrie  $C_{2h}$  (voir la figure 3b).

La bande à 4000 Å n'est pas polarisée. Elle vérifie également la loi des concentrations. Elle a été attribuée au centre M de symétrie  $C_1$  qui a suffisamment d'orientations pour donner naissance à une absorption isotrope.

La bande à 3200 Å n'est pas stable à la température ambiante, même dans le noir. Blunt et Cohen ayant montré qu'elle correspond à un défaut absorbant préférentiellement suivant les directions  $[100]$  et  $[010]$ , l'ont attribuée au centre M de symétrie  $D_{2h}$ . Comme nous le verrons ultérieurement, les observations basées sur les relations entre concentrations semblent s'opposer à cette identification.

Les forces d'oscillateur associées aux transitions M seraient de l'ordre de 0,5.

### 3-2-2 Position et largeur de bande en fonction de la température

La variation de la position et de la largeur de la bande à 3700 Å a été étudiée en fonction de la température par Sibley et Facey (Ref. 6).

La largeur à mi-hauteur est décrite par l'expression :

$$W_{1/2}^2(T) = W_{1/2}^2(0) \coth (h\nu_g/2kT)$$

avec  $\nu_g = 8,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

$$W_{1/2}(0^\circ\text{K}) = 0,188 \text{ eV}$$

$$W_{1/2}(300^\circ\text{K}) = 0,25 \text{ eV}$$

.../...

Les lignes 0-phonon et assistées par phonons sont visibles.

### 3 - 3 Bandes de luminescence

Deux bandes de luminescence observées à 5°K ont été associées aux centres M.

Une large et faible bande isotrope apparaît entre 5600 et 6000 Å. Elle est excitée par la lumière de longueur d'onde inférieure à 4000 Å et a été attribuée aux M (C<sub>1</sub>).

Une bande à 4200 Å se montre très dichroïque. La composante E<sub>1c</sub> est très forte. Cette bande est excitée principalement par de la lumière incidente de longueur d'onde inférieure à 3700 Å et a été associée aux M (C<sub>2h</sub>).

La largeur à mi-hauteur varie, avec la température, suivant la même loi que la bande d'absorption avec :

$$\nu_g = 5,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$W_{1/2}(0^\circ\text{K}) = 0,115 \text{ eV}$$

L'analyse laisse à penser que la fréquence du fondamental et celle de l'état excité diffèrent par un facteur 1,6.

### 3 - 4 Calcul du nombre de centres

Les expériences faites au DERTS ayant prouvé que la formule de Smakula ne donnait pas des résultats cohérents en

ce qui concerne les centres M, les quantités que nous avons retenues pour suivre l'évolution de ces centres sont :

$$\text{Log } \frac{T_i}{T_f} \quad \text{et} \quad \frac{1}{e} \quad \text{Log } \frac{T_i}{T_f}$$

$e$  et  $T_i$  sont définis comme au paragraphe 2-4,  $T_f$  est la transmission au minimum d'absorption pour la bande considérée.

La première de ces quantités est proportionnelle au nombre de centres M par unité de surface. La deuxième est la variation de densité optique proportionnelle à la concentration en centres et généralement exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4 - AUTRES BANDES D'ABSORPTION

---

### 4 - 1 Autres modèles de défauts ponctuels

D'autres défauts que les centres F,  $\beta$  et M ont été identifiés dans les halogénures alcalins (Ref. 13, 14, 15, 16, 17), outre les centres d'impuretés.

Les bandes appelées R et N ont été associées à des défauts qui se sont avérés formés de 3 et 4 centres F accolés. On tend actuellement à les rebaptiser  $F_3$ ,  $F_4$  etc...

A la série des  $F_i$  correspondent également les  $F_{iA}$  ou  $F_i$  voisins d'une impureté, les  $F_i^*$  ou  $F_i$  excités, les  $F_i^+$  et  $F_i^-$  ou  $F_i$  ionisés.

Dans les halogénures alcalins, le trou est auto-piégé. Un réarrangement des charges dans la direction cristallographique  $[110]$  provoque la formation d'un complexe analogue à une molécule  $X_2^-$  où X représente l'atome d'halogène. Ce trou auto-piégé porte le nom de centre  $V_K$ .

L'anticentre du F, qui est un ion halogène interstitiel ayant piégé un trou, porte le nom de centre H. Il est, comme le  $V_K$ , placé dans une file  $[110]$  en association quasi-moléculaire avec ses voisins sous la forme  $X_4^{3-}$ .

Il existe d'autres centres à trou plus complexes qui ne seront pas évoqués ici, citons simplement les  $V_{KA}$  et  $M_A$  qui sont des  $V_K$  et des M voisins d'impuretés.

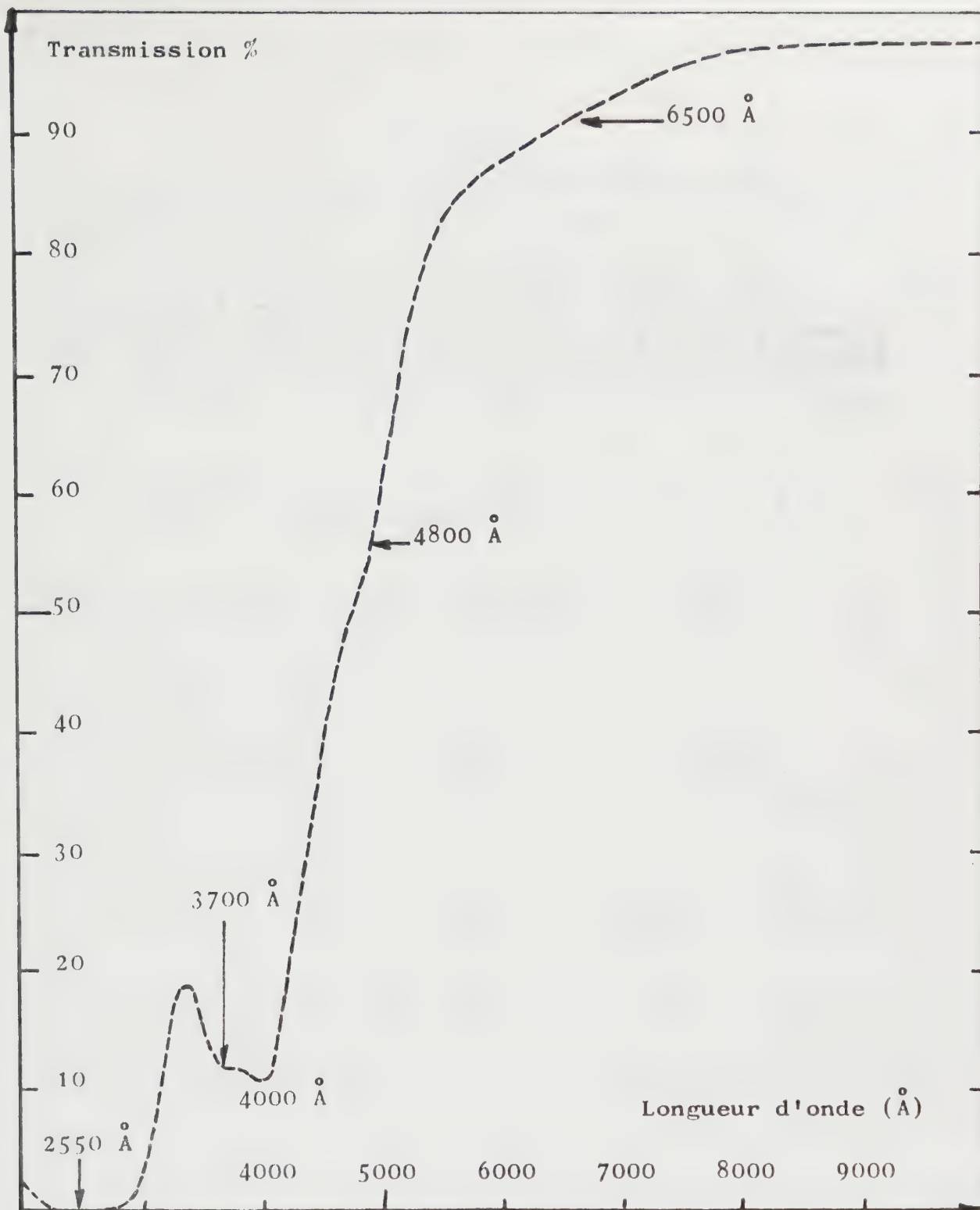


FIGURE 4 : Spectre de transmission d'un échantillon de  $\text{MgF}_2$  très fortement irradié (dose supérieure à  $5 \cdot 10^{17} \text{ MeV cm}^{-3}$ )

Aucun de ces centres, faute de recherche pour la plupart, n'a été identifié dans le fluorure de magnésium.

Etant donné la structure quadratique de ce matériau, il existe trois possibilités de centres  $V_K$ , correspondant d'ailleurs aux trois espèces de centres M et de nombreuses possibilités (au moins 6) de centres  $F_3$ .

#### 4 - 2 Bandes d'absorption du $MgF_2$

A part les bandes à 1170, 2550, 3200, 3700 et 4000 Å déjà mentionnées, nous avons pu observer dans le  $MgF_2$ , quelques autres absorptions.

Une bande à 3000 Å, signalée par Blunt et Cohen, apparaît dans des cristaux irradiés, éclairés par de la lumière de longue d'onde 2550 Å.

Des bandes à 3600 et 4300 Å apparaissent lors de recuits vers 300°C d'échantillons irradiés.

Une bande à 4800 Å apparaît parfois par recuit aux alentours de 100°C. On la devine (fig. 4) aussi sur le spectre de transmission d'échantillons ayant subi une irradiation très poussée.

REFERENCES

1. KATIIYAR, KRISHNAN - Can. Jour. of Phys. 45, 3079 (1967)
2. DUNCANSON, STEVENSON - Proc. Phys. Soc. 72 - 4-466, 1001 (1958)
3. Marian E. HILLS, W.R. McBRIDE - Jour. Chem. Phys. 40, 2053 (1964)
4. BLUNT, COHEN - Phys. Rev. 153, 1031 (1967)
5. SIBLEY, FACEY - Phys. Rev. 174-5, 1076 (1968)
6. SIBLEY, FACEY - Phys. Rev. 186-3, 926 (1969)
7. KOLOPUS, LEWIS, UNRUH, NELSON - Jour. Phys. C : Sol. St. Phys. 4, 3007-14 (1971)
8. de BOER - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 56, 301 (1937)
9. T. TSUBOI, R. KATO - Jour. Phys. Soc. Jap. 25, 645 (1968)
10. Van DOORN, HAVEN - Philips Res. Repts. 11, 479 (1956)
11. Van DOORN - Philips Res. Repts. 12, 309 (1957)
12. PICK - Zeits f. Phys. 159,69 (1960)
13. "Color Centers in Solids" de SCHULMAN et COMPTON - Pergamon Press (1963)

14. Journal de Physique - Colloque C4-8-9
15. Proceedings of the 1968 International Symposium on Color Centers in Akali Halides - Rome (1968)
16. "Physics of Color Centers" - W. BEALL FOWLER Editor - Academic Press (1968)
17. "Point Defects in Solids" - J.H. CRAWFORD, L.M. SLIFKIN Editors - Plenum Press (1972)
18. J. BOURRIEAU - CR/02/32/72 - Publication DERTS
19. PETITJEAN, DUMAS - Rapport final CGE du marché d'étude N° 67 CNES 219
20. J. BOURRIEAU, R. SCHUTTLER - NT/02/24/71 - Publication DERTS
21. A.H. HARKER - "F Centre in  $\text{MgF}_2$ " T.P. 539 - Theoretical Physics Division A.E.R.E. Harwell (U.K.A.E.A. Libraries)

## CHAPITRE II

---

LE FLUORURE DE MAGNESIUM :

CONDITIONS EXPERIMENTALES, COMPORTEMENT



## I N T R O D U C T I O N

Le chapitre précédent était consacré à la présentation générale du  $\text{MgF}_2$ . Celui-ci, également très court, traite plus particulièrement du comportement de ce matériau dans les conditions expérimentales employées au DERTS.

On y trouvera tout d'abord la description de l'appareillage commun à la plupart des expériences des échantillons utilisés et la vérification de leur bonne homogénéité.

Deux séries d'observations seront ensuite rapportées.

La première concerne l'évolution de la bande F lorsque le  $\text{MgF}_2$  est soumis à une irradiation U.V. intense. Une dérive de la position du pic d'absorption y est constatée, laissant supposer que la structure de cette bande est plus complexe qu'on ne l'a dit précédemment.

La deuxième concerne les concentrations en centres absorbant à 3200 Å. Elle conduit à rejeter l'identification de Blunt et Cohen et à proposer un modèle  $F_3$ .

Les peu nombreuses références mentionnées dans ce chapitre ont été regroupées avec celles du précédent.

## 1 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

---

Le matériel qui est décrit ici est celui qui a été le plus communément utilisé, à l'exclusion des dispositifs particuliers propres à chaque expérience qui seront détaillés en leur temps.

### 1 - 1 Mesures optiques

Le fluorure de magnésium possède un domaine de transparence très étendu. La coupure aux basses longueurs d'onde a lieu à  $1130 \text{ \AA}$ , ce qui est presque aussi bon que les  $1030 \text{ \AA}$  permis par le LiF. Aux grandes longueurs d'onde, on considère qu'elle a lieu vers  $7,5 \text{ }\mu\text{m}$  quoiqu'elle ne se produise de façon totale que vers  $9 \text{ }\mu\text{m}$ .

Les mesures entre  $1100$  et  $1600 \text{ \AA}$  ont été faites au Laboratoire de Technologie Optique à Marseille. La bande  $\beta$ , située à  $1170 \text{ \AA}$ , étant proportionnelle à la bande F à  $2550 \text{ \AA}$ , ces mesures ont été peu nombreuses.

Des mesures au delà de  $25000 \text{ \AA}$ , qui n'ont fait apparaître aucune bande d'absorption intéressante, ont été faites sur le Beckmann IR 20 du DERTS.

La bande spectrale la plus intéressante, celle de  $2000$  à  $6000 \text{ \AA}$ , a été explorée au DERTS grâce à deux instruments.

Le spectromètre Beckmann DK2A, utilisé pour ces expériences sans sphère intégrante, permet le tracé direct de la courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, l'échantillon doit être déplacé du lieu d'irradiation

au lieu de mesure. Cet appareil est à double faisceau, le monochromateur est situé entre la source et l'échantillon.

Le spectromètre Zeiss PM QII permet d'obtenir, par points, la transmission à des longueurs d'onde choisies. Les mesures peuvent être faites in-situ dans la chambre d'irradiation CHAMOIS qui possède une voie optique adaptée. Cet appareil est formé d'éléments séparés : sources, bloc fente-monochromateur, bloc détecteur, et est à simple faisceau. Le monochromateur est placé entre l'échantillon et le détecteur.

La résolution de ces appareils, dans les conditions d'emploi, est de l'ordre de  $5 \text{ \AA}$ . Faute de calibration adéquate il est difficile d'en apprécier la justesse. Les résultats obtenus permettent de penser que leur fidélité est bonne.

En ce qui concerne les centres F, on peut estimer, à partir des résultats d'irradiation, que la précision sur le nombre de centres est, dans de mauvaises conditions et jusque vers  $6 \text{ à } 7 \cdot 10^{15}$  centres F par centimètres carrés, de l'ordre de 5 à 10%. Il faut voir là l'effet combiné de l'erreur de mesure sur la transmission, grande dans cette partie de la courbe de dégradation, et du fait que cette zone correspond souvent à des irradiations courtes (dont le temps passé en régime stable n'est pas assimilable à la durée totale) donc à des points difficiles à situer précisément sur la courbe "nombre de centres F - énergie absorbée".

Au delà de  $7 \cdot 10^{15} \text{ F/cm}^2$  et jusque vers  $20 \cdot 10^{15} \text{ F/cm}^2$  la précision est bien meilleure, environ 2 à 5%.

Au dessus de  $30 \cdot 10^{15} \text{ F/cm}^2$ , ce qui correspond à peu près à une transmission au fond du pic de 0,5%, les résultats sont mauvais.

## 1 - 2 Irradiations

Les irradiations ont généralement été faites par électrons.

Pour l'irradiation à 530 kV, un accélérateur Samès a été employé.

Pour les énergies supérieures, l'accélérateur Van de Graaff du DERTS a été utilisé.

Sa tension maximum nominale est de 2,7 MeV, minimum de 600 kV.

Le courant maximum est de  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , soit environ  $6 \cdot 10^{13} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ce débit n'est jamais atteint en pratique car il provoquerait un échauffement trop important des échantillons. Le courant minimum est de  $1,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , soit environ  $10^9 \text{ e}^- \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , la limite provenant de la mesure de l'intensité

La mesure de débit est étalonnée, avant l'expérience, à l'aide d'un cylindre de Faraday situé à l'emplacement de l'échantillon et entouré de quatre pastilles qui servent également à centrer le faisceau. Pendant l'irradiation proprement dite, le pilotage est fait sur les indications des pastilles. L'incertitude sur le débit est assez élevée, de l'ordre de 20%, mais est bien plus faible sur la dose, quelques %, du fait de l'intégration.

Lors des irradiations à température ambiante et à l'air, le tube de l'accélérateur est fermé par une fenêtre de diffusion en aluminium et les échantillons sont placés sur un support à température régulée.

Pour les irradiations sous vide la chambre CHAMOIS est employée. Cette enceinte permet des irradiations simultanées en électrons, protons et U.V. avec mesures optiques in-situ.

Les électrons, monocinétiques et unidirectionnels au départ, sont freinés et diffusés dans les fenêtres de diffusion et dans la masse de l'échantillon. Il s'ensuit pour ce dernier que les spectres énergétiques et angulaires ainsi que le débit de dose varient en fonction de la distance à la surface irradiée, provoquant une absorption d'énergie non homogène dans la masse.

Les répartitions de dose et les distributions angulaires et énergétiques des particules en chaque point sont déterminées par J. BOURRIEAU (Ref. 20). Le procédé employé pour ce calcul tient compte des diffusions multiples, elle consiste en une simulation par méthode de Monte Carlo des collisions des électrons incidents avec les atomes du matériau.

TABLE 1

Impuretés dans les échantillons  
(  $\mu\text{g/g}$  )

| Elément | Harshaw | $\alpha$ Inorganique | Optovac | CGE (ppm) |
|---------|---------|----------------------|---------|-----------|
| Al      | 2-10    | 5-10                 | ...     | <5        |
| Ba      | <1      | <1-10                | ...     | 200       |
| Ca      | <20     | 8                    | ...     |           |
| Co      | <10     | 4                    | ...     |           |
| Cr      | <1-9    | <1-50                | 45      |           |
| Cu      | 10-40   | 5,20                 | ...     |           |
| Fe      | <4      | <4-10                | 150-180 |           |
| K       | 3       | 8                    | ...     |           |
| Mn      | 1       | 3-50                 | ...     | <900      |
| Na      | <10     | <10                  | 69      | <300      |
| Mo      | <10-60  | <10-55               | ...     |           |
| Pb      | <10     | <10                  | ...     | <600      |
| Si      | 100     | <10                  | ...     |           |
| Zn      | <100    | <100                 | ...     | <2        |
| Li      |         |                      |         | <30       |
| Sr      |         |                      |         | <7000     |

d'après O.E. FACEY, W.A. SIBLEY  
et PETITJEAN

## 2 - DESCRIPTION DES ECHANTILLONS UTILISES AU DERTS

---

A une exception près, toutes les expériences ont été faites sur des échantillons de fluorure de magnésium élaborés à la C.G.E. (Ref. 19). Ils ont été tirés par la méthode de Czochralski, l'axe de tirage étant confondu avec l'axe c (direction cristallographique  $[001]$ ). Le plan des lames est confondu avec le plan cristallographique (001). Les taux d'impuretés, mesurés par spectrométrie de masse à étincelle par le fabricant, se trouvent table 1.

### 2 - 1 Echantillons standards

Les échantillons ainsi dénommés sont des lames de 2mm d'épaisseur et 12,4mm de diamètre, élaborés dans les conditions courantes (vitesse de tirage de 4mm/h) et fournies comme un lot homogène de 20 unités.

Leur repérage est du type CHO-X-N (exemple CHO-73-20) où X = 68,71,72 et 73 indique qu'ils proviennent du cristal CHO-X et N = 1 à 20 est leur indice dans le lot.

On peut penser, d'après les résultats obtenus, que pour un cristal CHO-X donné des N voisins traduisent la proximité "géographique" des lames avant le découpage du cristal. Ceci n'est pas une certitude.

La transmission en U.V. lointain de quelques unes de ces lames est portée figure 1. L'homogénéité transversale a été contrôlée par mesure de transmission à  $1610 \text{ \AA}$  (figure 2).

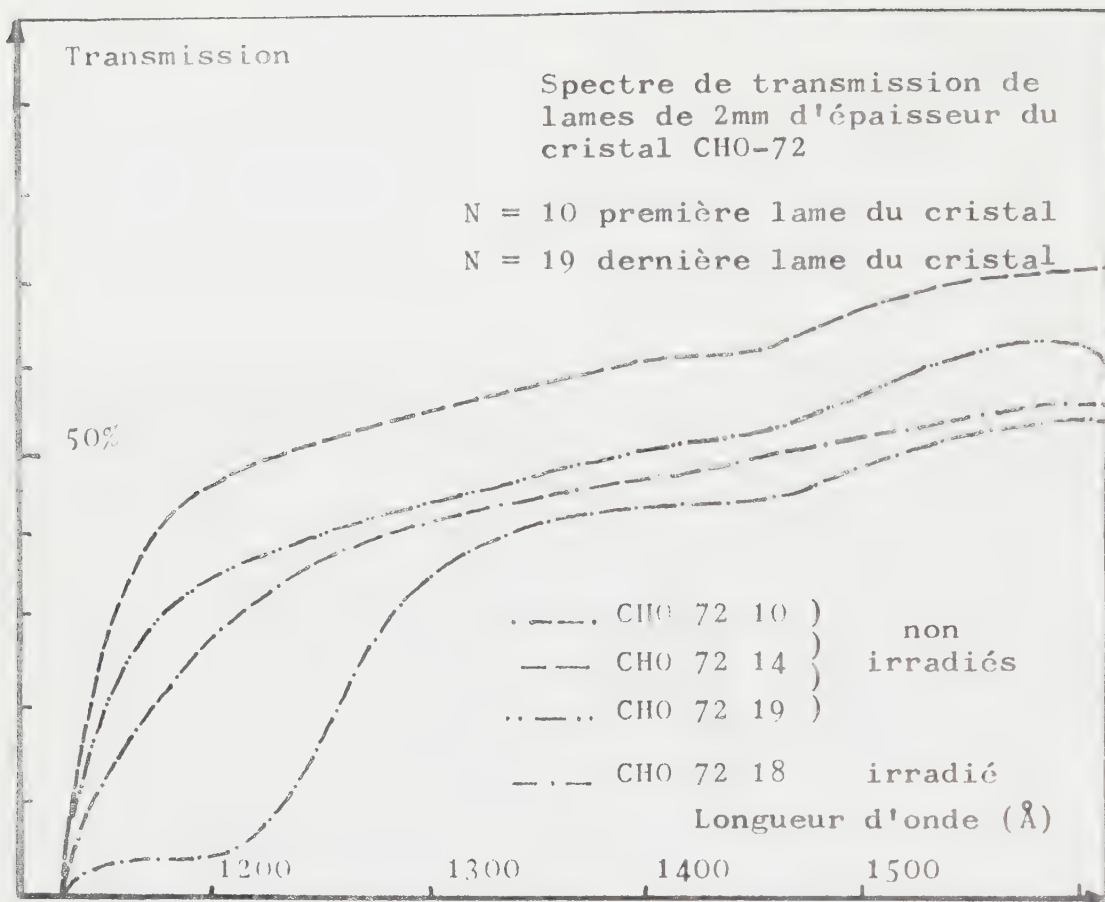


FIGURE 1

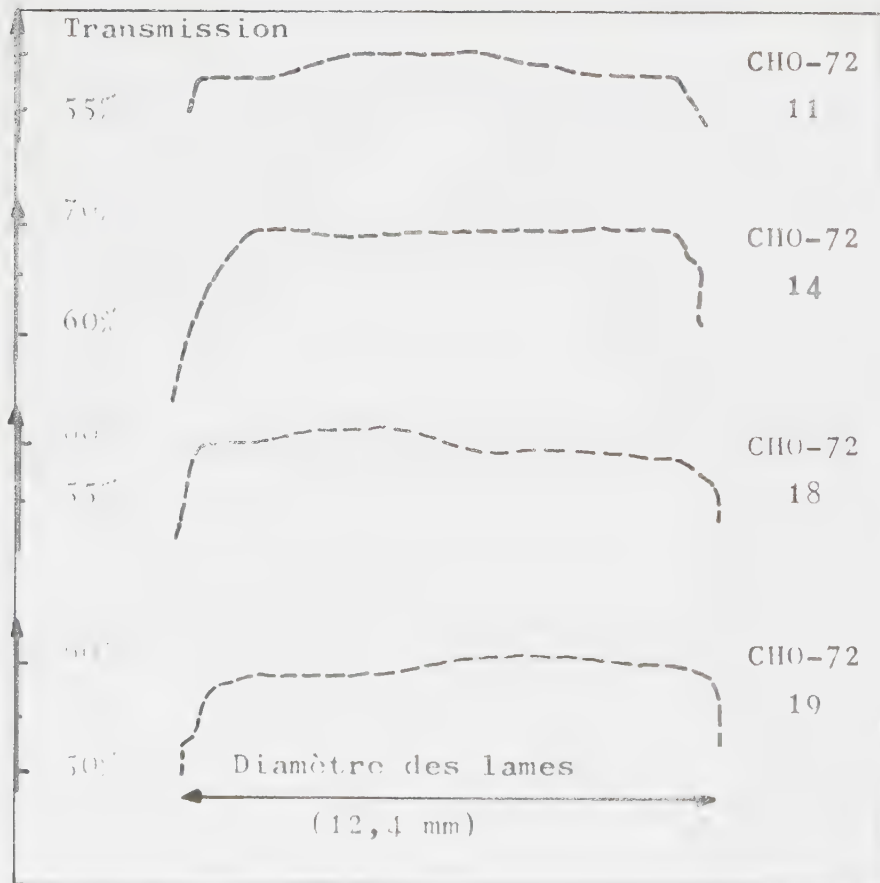


FIGURE 2

Homogénéité transversal  
de lames de 2mm.  
Transmission à 1610 Å d  
lames 11, 14, 18 et 19  
du cristal CHO-72.

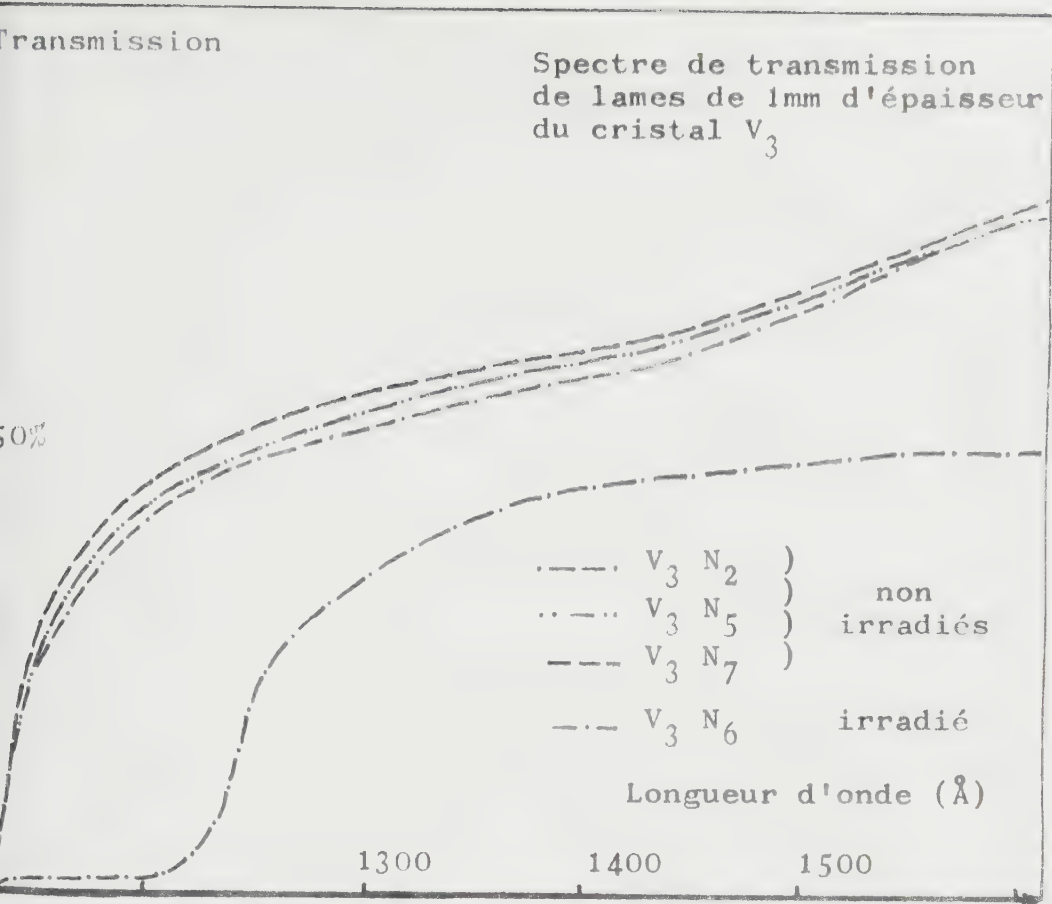


FIGURE 3

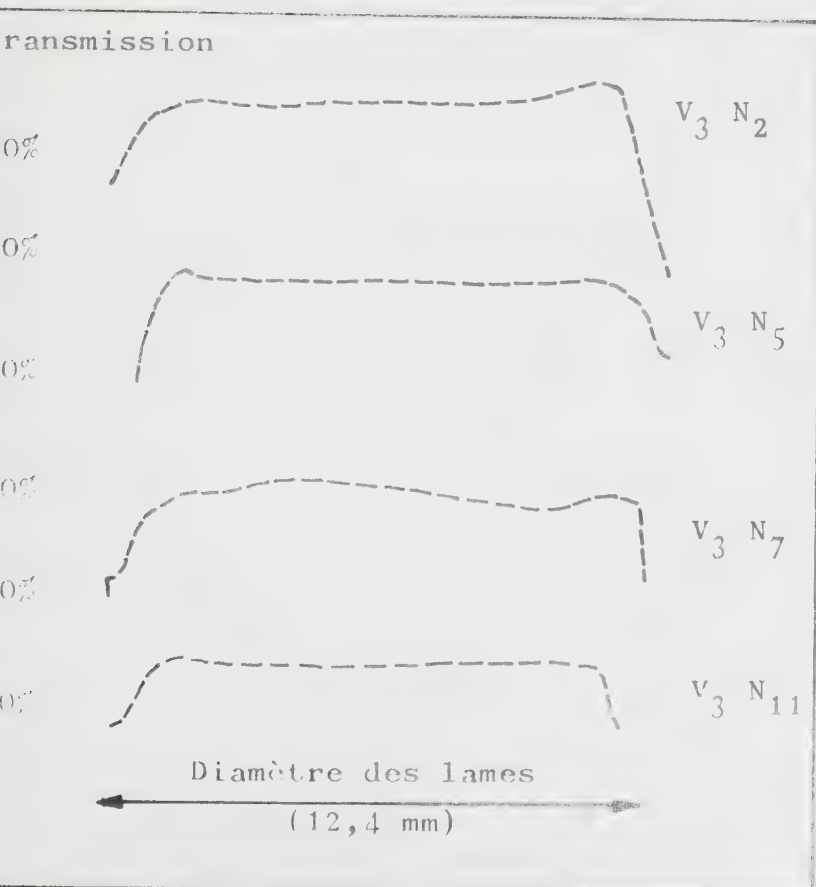


FIGURE 4

Homogénéité transversale  
de lames de 1mm.  
Transmission à 1610  $\text{\AA}$  des  
lames  $N_2$ ,  $N_5$ ,  $N_7$  et  
 $N_{11}$  du cristal  $V_3$ .

## 2 - 2 Echantillons particuliers

Ce sont des lames de 1mm d'épaisseur et 12,4mm de diamètre extraites de cristaux dont la vitesse de tirage a été précisée à la commande.

Leur repérage est du type VjNi.

L'indice j indique le cristal dont elles ont été extraites :

|       |                       |
|-------|-----------------------|
| j = 1 | cristal tiré à 1mm/h  |
| j = 3 | cristal tiré à 3mm/h  |
| j = 6 | cristal tiré à 6mm/h. |

L'indice i repère leur position dans le cristal. A  $i = 1$  correspond la partie qui sort la première du bain, ou "tête du cristal".

La transmission en U.V. lointain (figure 3) montre que les lames d'un même cristal sont peu dispersées de ce point de vue.

La figure 4 montre la bonne homogénéité transversale de quelques échantillons.

### 3 - HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS DANS LEUR COMPORTEMENT AUX IRRADIATIONS

Les échantillons  $V_1 N_1$ ,  $V_1 N_5$  et  $V_1 N_{10}$ ,  
 $V_3 N_1$ ,  $V_3 N_6$  et  $V_3 N_{12}$ ,  
 et  $V_6 N_1$ ,  $V_6 N_7$  et  $V_6 N_{15}$

ont été irradiés à la température de  $10^\circ\text{C}$  avec des électrons de 1,34 MeV au débit de  $3,6 \cdot 10^{11} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Les courbes de dégradation obtenues sont montrées figures 5,6 et 7.

On constate que les lames issues du centre du cristal se dégradent moins vite que les autres.

L'extrémité sortie en dernier du bain pour le cristal  $V_1$  tiré lentement, les deux extrémités pour le cristal  $V_3$  tiré à vitesse moyenne, et l'ensemble du cristal  $V_6$  tiré à vitesse élevée subissent une dégradation rapide.

On note que les sensibilités minimum et maximum ne dépendent pas de la vitesse de tirage et que n'en dépendent que les proportions de matériau moins sensible par rapport à l'ensemble. Par un choix convenable des échantillons, on peut obtenir des résultats reproductibles.

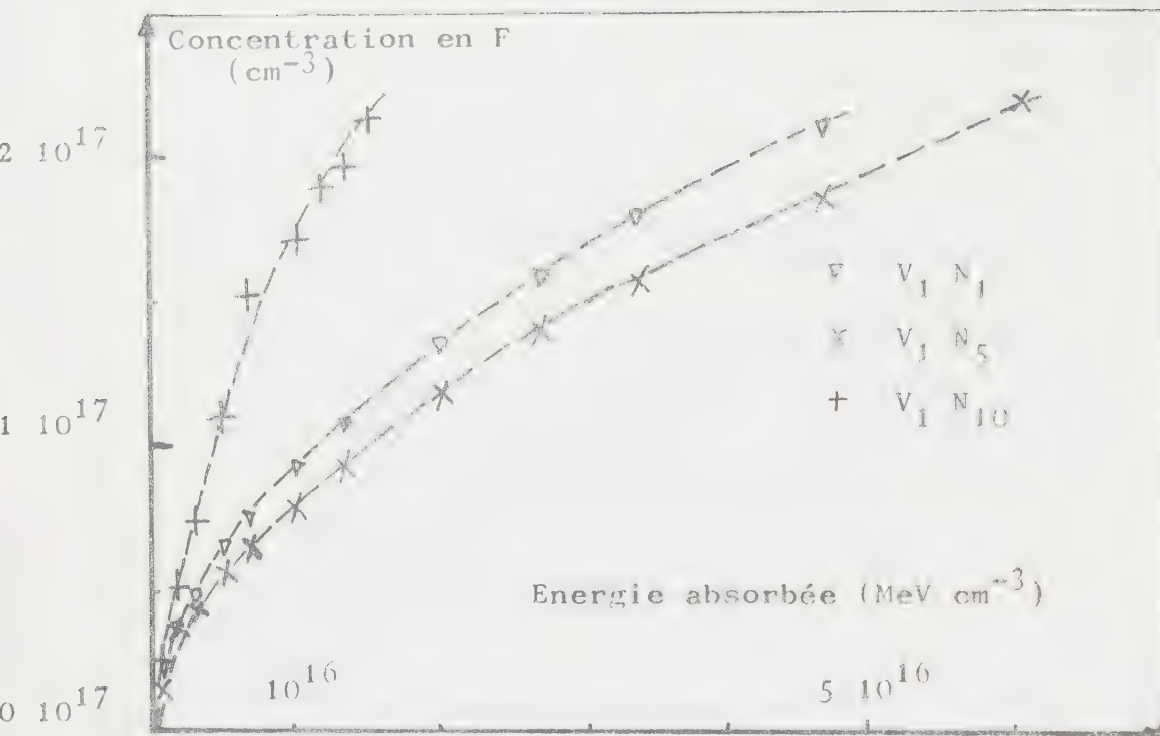


FIGURE 5 : Courbes de dégradation d'échantillons de  $\text{Mg F}_2$  extraits d'un cristal tiré à 1mm/h.

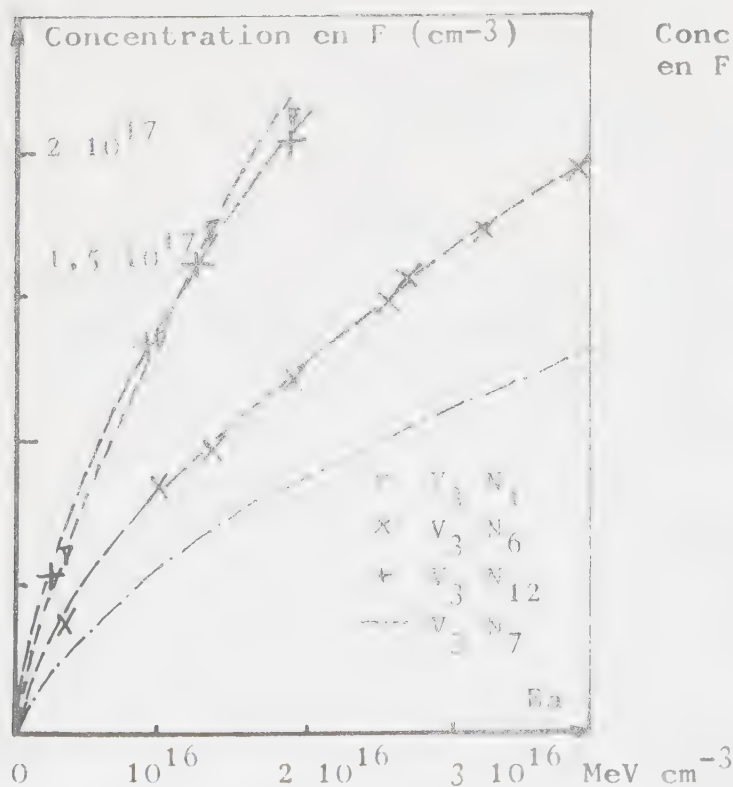


FIGURE 6 : Courbes de dégradation d'échantillons extraits d'un cristal tiré à 3mm/h.

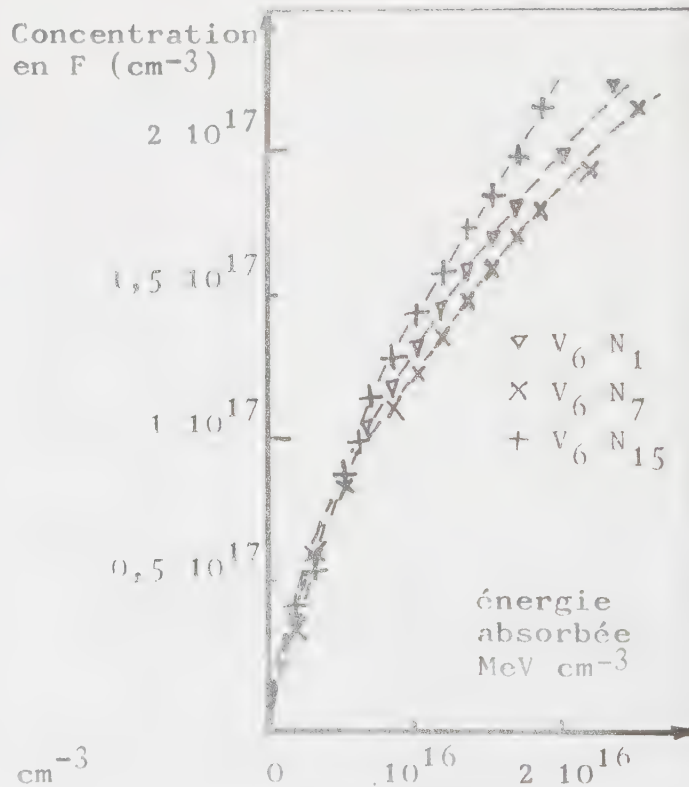


FIGURE 7 : Courbes de dégradation d'échantillons extraits d'un cristal tiré à 6mm/h.

#### 4 - VARIATION DE LA DEGRADATION AVEC LE DEBIT DE DOSE

---

Le résultat expérimental direct d'une irradiation est la mesure du nombre de centres total créé dans l'échantillon par unité de surface.

Ces centres ne sont pas concentrés de façon homogène dans la zone irradiée, du fait de la répartition de dose produite par l'emploi d'électrons monoénergétiques. Dans les problèmes de cinétique de dégradation, c'est-à-dire d'évolution de la concentration en centres en fonction de la dose absorbée, il importe de tenir compte de cette répartition.

De plus, à cette hétérogénéité de la dose correspond, pendant l'irradiation, une variation du débit de dose avec la profondeur du point considéré. Environ 95% de l'énergie totale absorbée l'est dans une zone où le débit ne varie pas plus d'un facteur 4.

Afin de vérifier que ceci n'entraîne pas d'effet parasite, des irradiations avec des électrons de 1,34 MeV, à une température de 10°C, ont été effectuées. Les échantillons  $V_6 N_{14}$  et  $V_6 N_8$  ont été irradiés à un débit de fluence de  $10^{11}$  électrons  $cm^{-2} s^{-1}$ , l'échantillon  $V_6 N_1$  à  $3,6 \cdot 10^{11}$  électrons  $cm^{-2} s^{-1}$ . La figure 8 a montré que la dispersion obtenue n'excède pas celle imputable à la disparité des lames.

Des variations de débit plus importantes peuvent difficilement être explorées. La limitation provient, vers les valeurs supérieures de l'échauffement possible de l'échantillon vers les valeurs inférieures de la durée prohibitive des irradiations. Néanmoins, en ce qui concerne le début de la courbe de dégradation, une vérification a été effectuée.

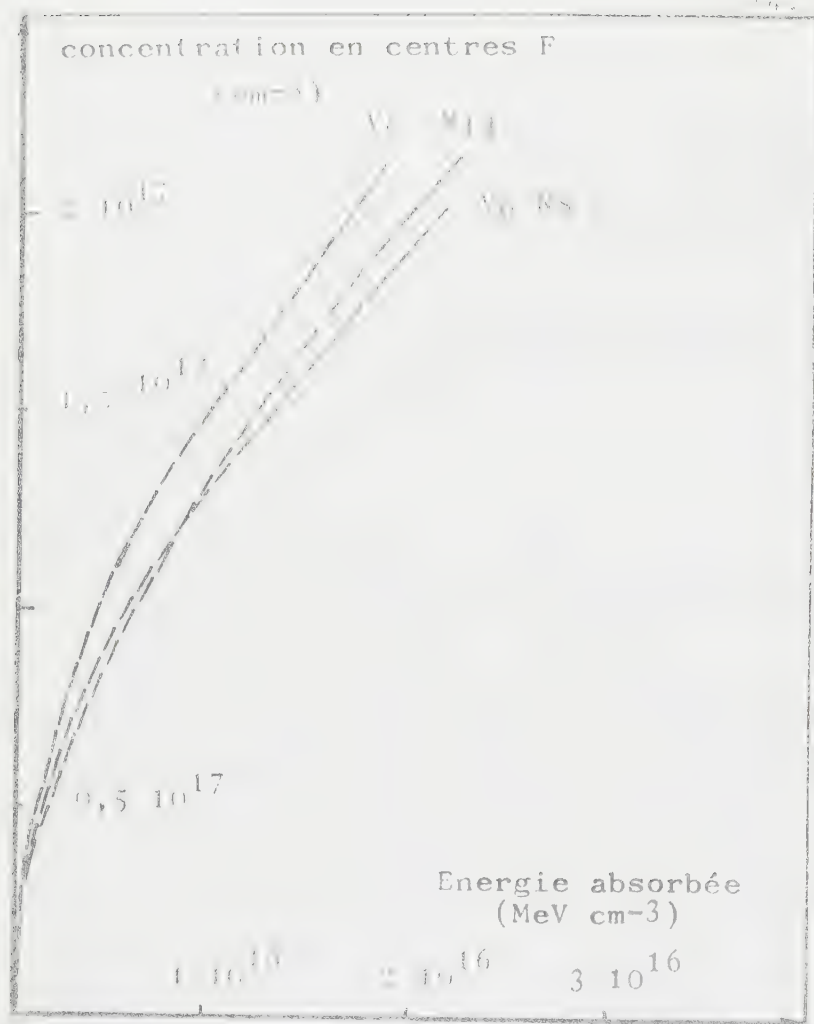


FIGURE 8a

Comparaison de courbes de dégradation obtenues avec un débit de  $10^{11}$  e<sup>-</sup>cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> à celle obtenue avec un débit de  $3,6 \cdot 10^{11}$  e<sup>-</sup>cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (V6 N1).

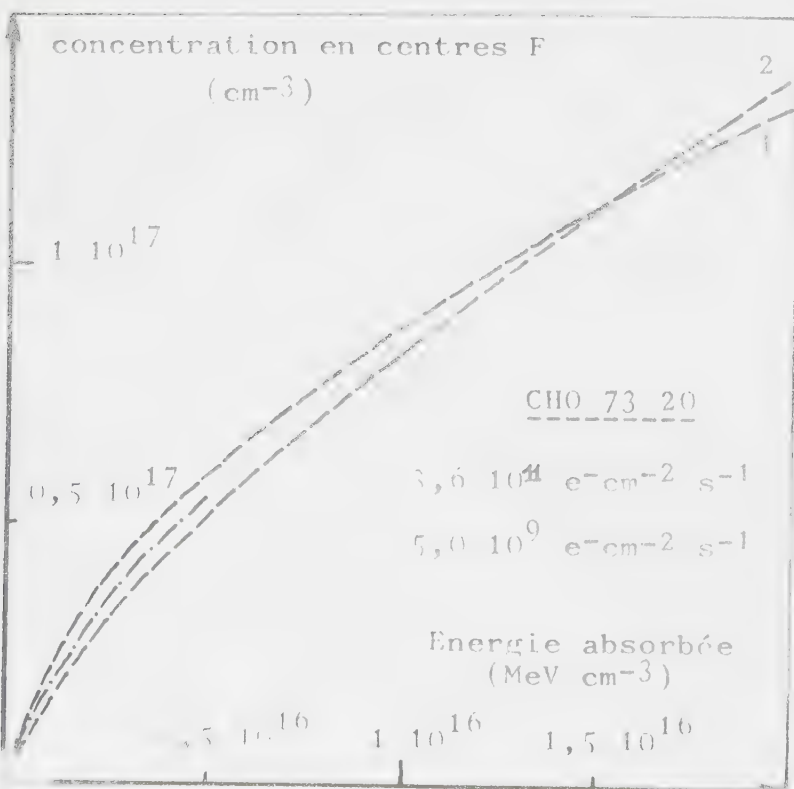


FIGURE 8b

Comparaison de courbes de dégradation obtenues sur un même échantillon (CHO 73 20) avec des débits de fluence très différents.

L'échantillon CHO-73-20 a été irradié à 10°C avec des électrons de 1,34 MeV au débit de fluence de  $3,6 \cdot 10^{11}$  électrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Après un recuit à haute température lui ayant restitué son état initial, il a, à nouveau, été irradié dans les mêmes conditions afin de déceler d'éventuelles perturbations entraînées par le recuit. Cette opération ayant apporté la confirmation souhaitée, une deuxième "guérison thermique" a été obtenue, suivie d'une irradiation à 10°C avec des électrons de 1,34 MeV mais avec un débit de fluence de  $5 \cdot 10^9$  électrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . La figure 8b montre qu'aucune variation significative de la courbe de dégradation n'est observée, du moins pour la gamme de débit observée.

## 5 - IRRADIATIONS U.V. D'ECHANTILLONS CONTENANT

### DES CENTRES F

Dans le but de produire rapidement des centres M, des échantillons contenant des centres F ont été soumis à la lumière produite par une lampe HBO 200 W/2 de OSRAM. Le spectre de la lampe, fourni par le fabricant, est présenté figure 9.

La puissance rayonnée dans la bande de 2750 à 4000 Å représente 35% de la puissance totale.

Dans les conditions d'utilisation, une mesure par thermopile indique une puissance rayonnée de  $2,5 \text{ mW/cm}^2$ , en bon accord avec des mesures par actinométrie au ferrioxalate de potassium (Ref. 18). Derrière un filtre à  $3650 \pm 50 \text{ Å}$ , la thermopile indique  $0,79 \text{ mW/cm}^2$ , l'actinométrie  $0,75 \text{ mW/cm}^2$ .

L'homogénéité du faisceau est bonne sur l'étendue de l'échantillon.

La figure 10a montre l'évolution du spectre. Les bandes M à 3700 et 4000 Å augmentent considérablement lors de l'exposition, la bande à 3000 Å apparaît, la bande F à 2550 Å et on y observe un décalage du minimum.

La figure 10b montre qualitativement l'évolution des bandes M. On constate que la bande M augmente continuellement, qu'une bande à 4300 Å apparaît et croît que la bande à 4000 Å croît puis décroît.

La figure 11 montre quantitativement l'évolution des nombres de centres en fonction du temps d'exposition.

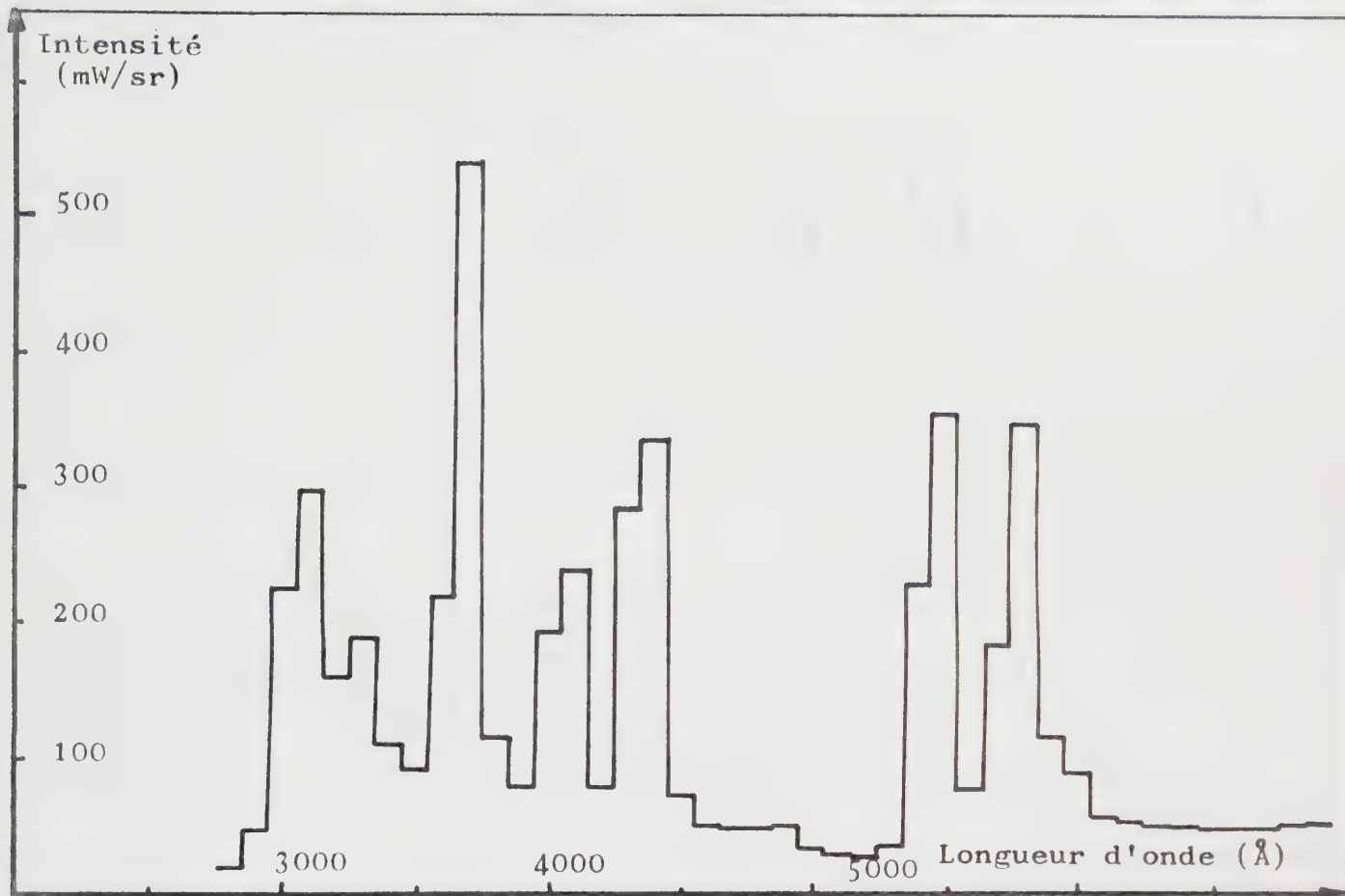


FIGURE 9 : Spectre de la lampe HBO 200 W/2 d'après les données du fabricant.

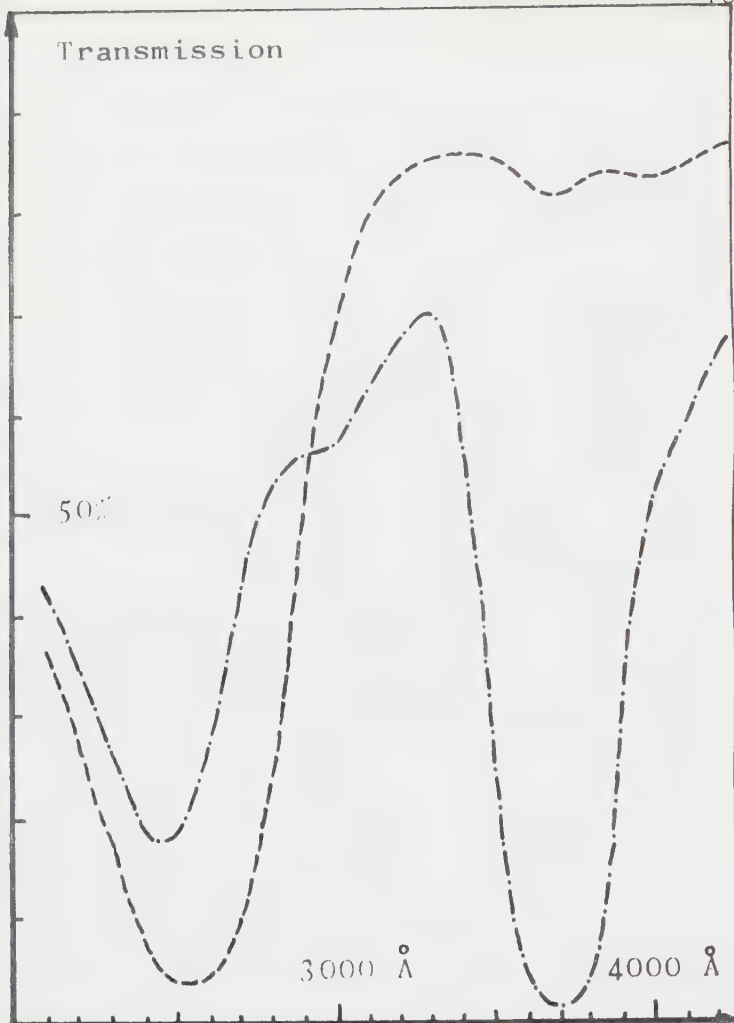


FIGURE 10a

Spectres de transmission de  
l'échantillon V<sub>1</sub> N<sub>10</sub>

--- Etat initial

-.-.- Après 7h30 d'exposition  
aux U.V.

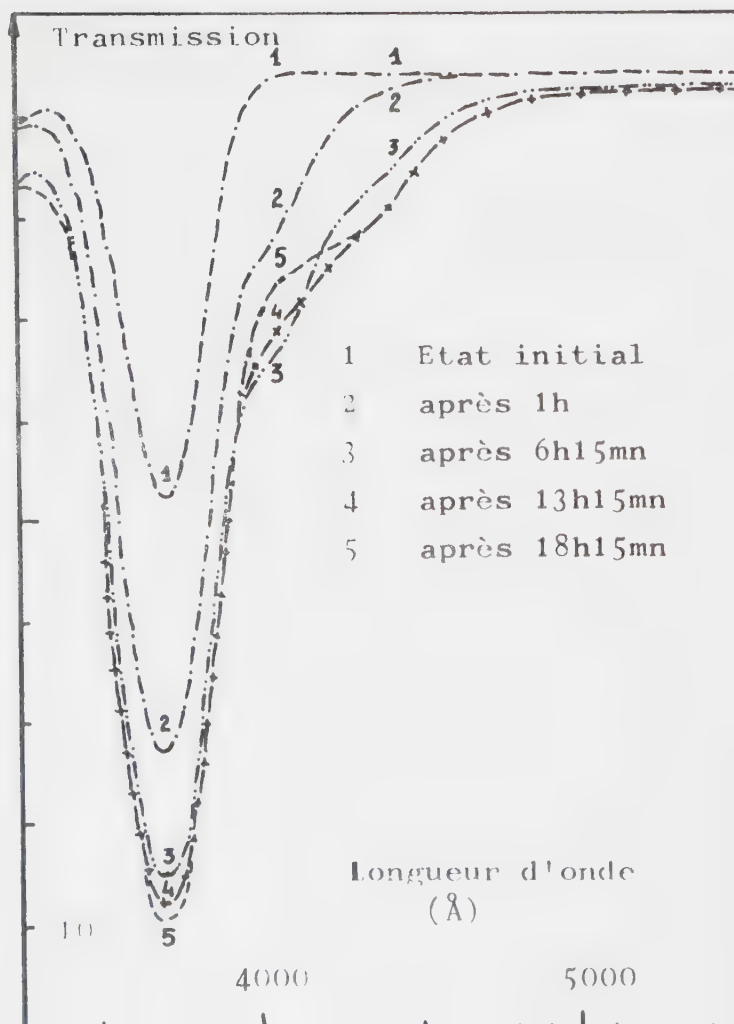


FIGURE 10b

Evolution du spectre de  
transmission de l'échantillon  
CHO 72 11 exposé aux U.V.  
Détail du domaine des bandes M

- 1 Etat initial
- 2 après 1h
- 3 après 6h15mn
- 4 après 13h15mn
- 5 après 18h15mn

Longueur d'onde  
(Å)

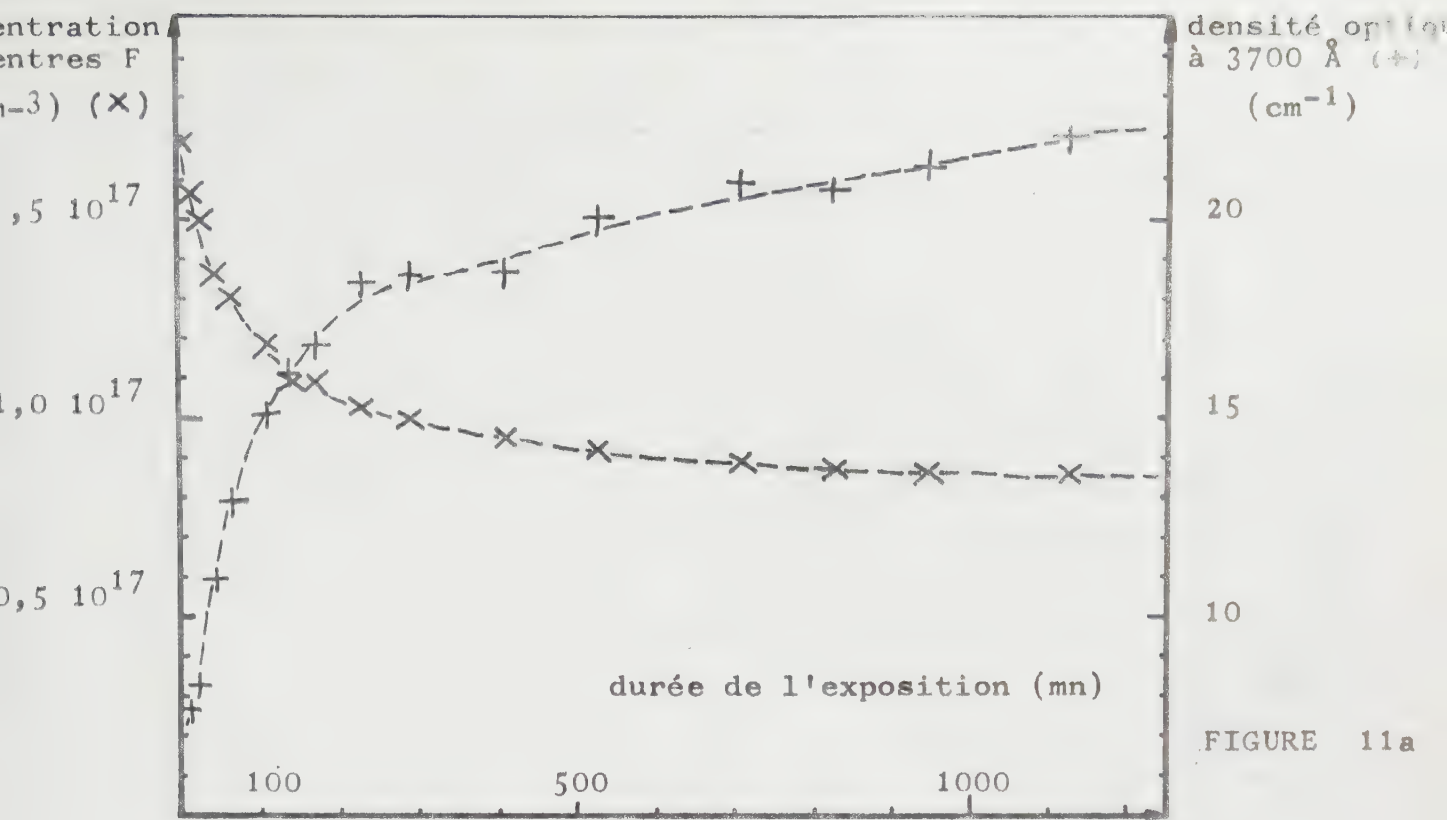


FIGURE 11a

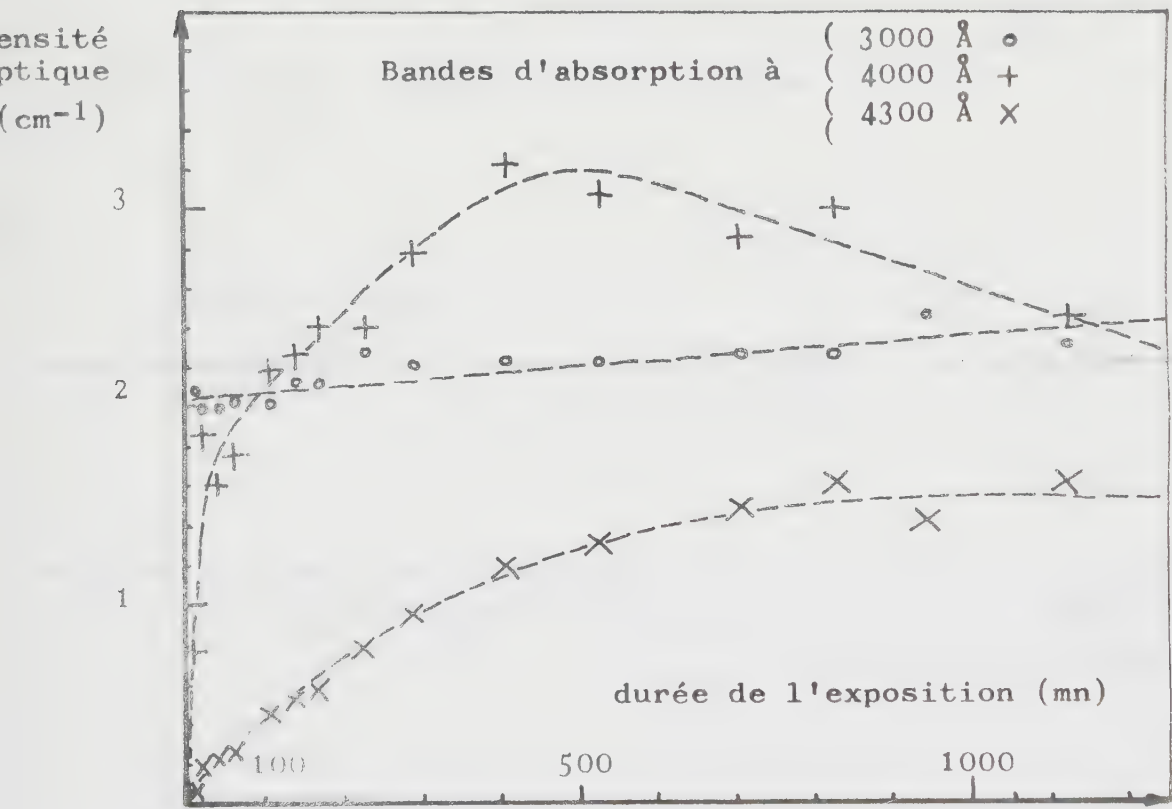


FIGURE 11b

FIGURE 11 : Evolution des densités optiques aux maxima des différentes bandes d'absorption, en fonction de l'exposition aux U.V. (échantillon CHO 72 11).

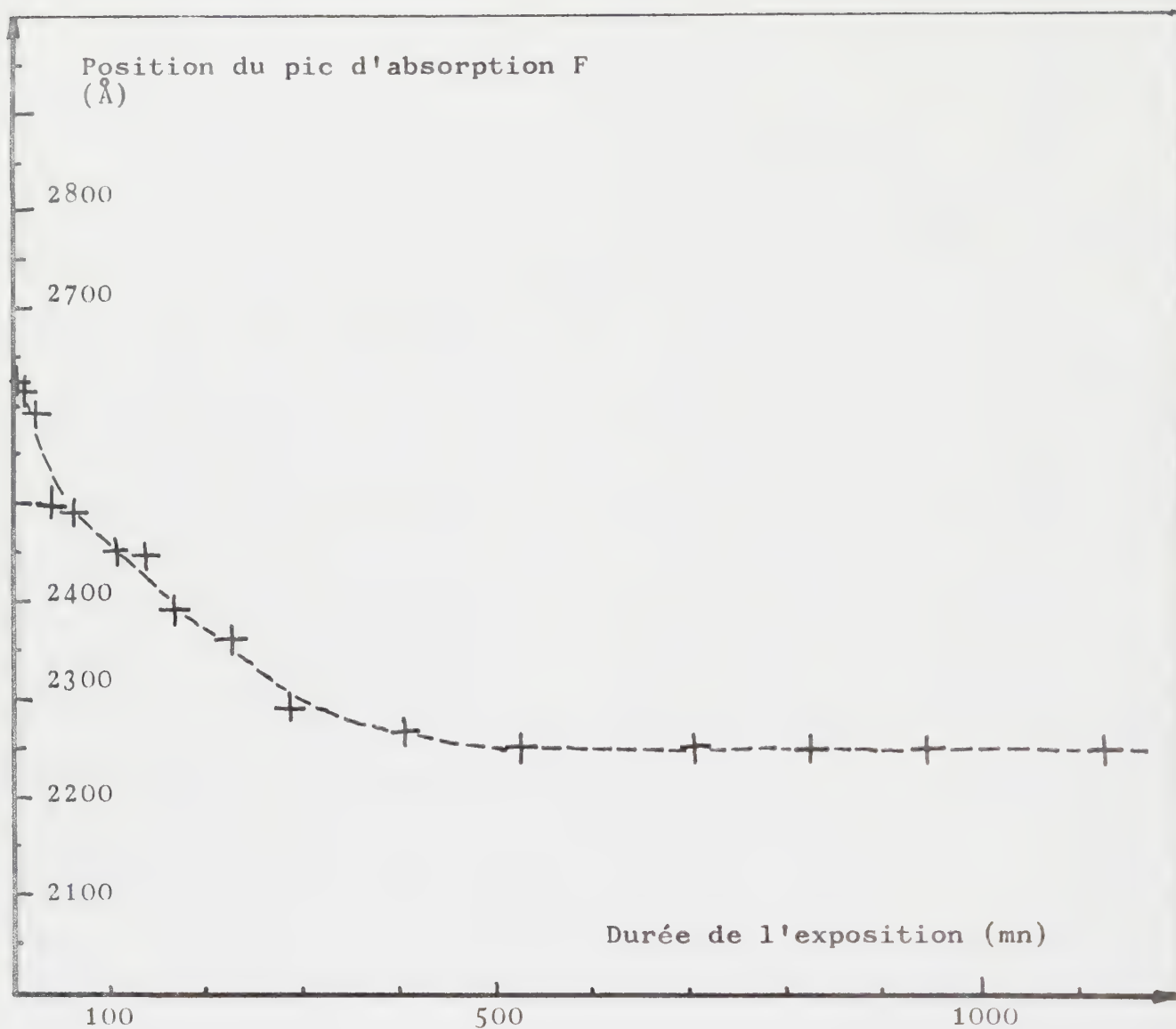


FIGURE 12 : Evolution de la position du maximum d'absorption dans la bande F en fonction du temps d'exposition aux U.V. (échantillon CHO 72 11).

La position du maximum d'absorption dans la bande F en fonction de cette même quantité est portée figure 12.

Cette dérive est également observée, de façon bien moins considérable mais cependant nette, sur les échantillons où la formation des centres M est produite par vieillissement. On l'observe, de même, sur les figures illustrant l'article de Blunt et Cohen quoique le fait ne soit pas relevé.

Nous nous contenterons de constater ce phénomène sans l'assortir d'aucune explication. Il n'est cependant pas exclu de penser qu'une certaine proportion des centres F n'est pas libre, mais associée à des défauts de réseau ou à des impuretés, elle donne lieu à une absorption décalée dans le spectre. La bande habituellement appelée F serait alors en fait constituée par la superposition de plusieurs composantes.

## 6 - REMARQUES SUR LA BANDE D'ABSORPTION A 3200 Å

---

Blunt et Cohen ont identifié le centre provoquant l'absorption à 3200 Å au M ( $D_{2h}$ ) après avoir constaté qu'il avait des directions préférentielles d'absorption selon les directions cristallographiques  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$ .

Cette bande apparaît, conjointement avec la bande à 3700 Å, par vieillissement, c'est-à-dire lorsque du  $MgF_2$  irradié est conservé suffisamment longtemps à température ambiante.

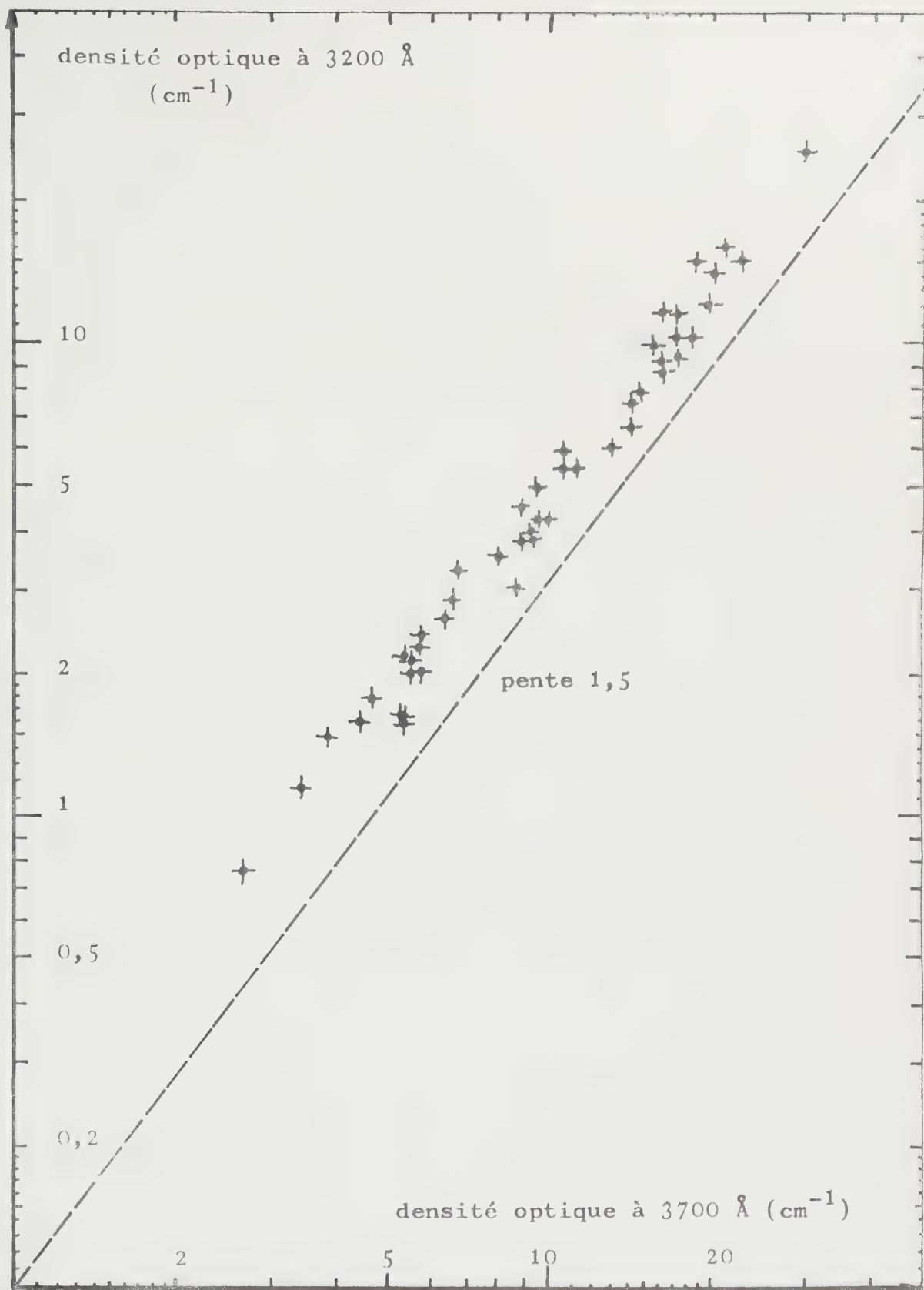
Des valeurs de la densité optique (en fait de  $\log T_i/T_f$ ) de cette bande ont été obtenues à différents moments de la vie post-irradiation d'échantillons conservés au DERTS. Ces valeurs ont été portées sur la figure 13 en fonction de la même quantité, relevée au même instant sur les mêmes échantillons, obtenue au niveau de la bande à 3700 Å.

On constate que les points ne se groupent pas autour d'une droite de pente 1, mais qu'ils semblent vérifier une loi du type :

$$N(M_{3200}) = \alpha N(M_{3700})^{1,5}$$

où  $N(M)$  signifie concentration en M et  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité.

Une telle loi est parfaitement explicable si on attribue l'absorption à 3200 Å à un centre R (centre  $F_3$ ). En effet, on devrait alors avoir, entre les concentrations, les relations suivantes :



$$N(M) = k_1 N(F)^2$$

$$N(R) = k_2 N(F)^3$$

ce qui implique

$$N(R) = k_3 N(M)^{1,5}$$

Quoique ayant irradié un nombre important d'échantillons nous n'avons jamais pu obtenir la première de ces relations, alors que le modèle attribuant à un centre M la bande à 3700 Å est bien vérifié. L'ensemble des centres F présents dans le cristal ne doit pas être disponible pour la formation des centres M. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu en 5. Les relations écrites ci-dessus restent valables en convenant que  $N(F)$  représente les centres F libres.

L'hypothèse que le centre absorbant à 3200 Å est un centre  $F_3$  n'est pas incompatible avec les observations de Blunt et Cohen. Il suffit que 2 des 3 centres F concernés occupent les sites prévus par leur modèle.

## CHAPITRE III

---

### EVOLUTION DES CENTRES M



## INTRODUCTION

Les expériences qui ont été faites portent surtout sur des irradiations ou des ré-irradiations de fluorure de magnésium.

Entre deux mesures les échantillons ont été conservés dans le noir, dans des tiroirs ou des dessiccateurs, pendant des temps assez longs puisque certains se chiffrent en années.

Une évolution a alors été constatée. Elle consiste essentiellement en la croissance de la bande d'absorption à 3700 Å.

Cette bande est due à un centre  $F_2$ , c'est donc la preuve qu'à la température ambiante une mobilité faible mais certaine des centres F existe. En effet, l'activation ne pouvant être que thermique, la présence du centre  $F^+$  plus mobile n'a pas à être supposé.

Afin, selon les nécessités des expériences d'irradiations, de freiner ou d'accélérer l'apparition des M, des maintiens des échantillons à température plus basse au réfrigérateur ou plus élevée en étuve ont été faits.

Les mesures constatant cette évolution ont été trouvées assez nombreuses pour qu'un certain intérêt apparaisse dans le fait de les classer, et de chercher à les interpréter par des expériences moins fortuites.

Dans la première partie de ce chapitre sont exposés les résultats obtenus après des maintiens à diverses températures, les mesures étant faites à l'ambiante. Ils montrent le comportement des échantillons sur de longues périodes. Trois conclusions s'en dégagent. D'une part, l'évolution se poursuit très longtemps sans qu'une saturation certaine soit mise en évidence. D'autre part, et c'est peut-être une conséquence de la précédente, aucune relation entre les concentrations en centres F et M ( $3700 \text{ \AA}^{\circ}$ ) n'a pu être trouvée, que ce soit sur un même échantillon à différents moments de son histoire ou entre plusieurs lames. Enfin, il est apparu qu'une variation rapide de la bande M à  $3700 \text{ \AA}^{\circ}$  a lieu dans les premières minutes suivant le changement de température.

Compte tenu de ces changements rapides, un dispositif permettant les mesures in-situ à la température de maintien a été monté. Il n'autorise pas les études sur des temps longs. Le compte rendu de ces expériences fait l'objet de la deuxième partie.

La troisième partie est constituée par une tentative d'analyse de la "procédure d'approche" des deux centres F qui sont sur le point de former un centre M.

# 1 - MAINTIENS A DIVERSES TEMPERATURES, MESURES A L'AMBIANTE

## 1 - 1 Evolution à la température ambiante

Un certain nombre d'échantillons de  $\text{MgF}_2$  a été irradié, dans des conditions diverses, à  $10^\circ\text{C}$ , jusqu'à des concentrations d'environ  $2 \cdot 10^{17}$  centres  $\text{F} \times \text{cm}^{-3}$ .

Après irradiation, une large et profonde bande d'absorption caractéristique des centres  $\text{F}$  marque le spectre de transmission à  $2550 \text{ \AA}$ . Des bandes beaucoup moins prononcées, représentant une diminution de l'ordre de 1 à 3% d'une transmission initiale voisine de 90%, se trouvent à  $3700 \text{ \AA}$  et  $4000 \text{ \AA}$ . Elles correspondent aux centres  $\text{M}$ , peu nombreux sous irradiation.

Ces bandes, lorsque les lames sont stockées dans le noir, évoluent dans les premiers jours suivant l'irradiation de telle sorte que la bande à  $4000 \text{ \AA}$  disparaît et la bande à  $3700 \text{ \AA}$  croît. La bande à  $2550 \text{ \AA}$  ne subit aucune variation décelable. Une saturation semble ensuite se faire. La figure 1 montre l'évolution de la densité optique à  $3700 \text{ \AA}$  pour un échantillon type.

Un phénomène assez curieux a ensuite été constaté. Après une période assez longue où les centres semblaient être stabilisés, la bande à  $3700 \text{ \AA}$  s'est remise à croître, comme le montre la figure 2. Pour les échantillons choisis pour illustrer ce propos, qui sont les premiers sur lesquels ce comportement a été observé, les points de mesure sont tels que la reprise de l'évolution coïncide avec l'approche de l'été. En fait, tous



échantillons suivis ont montré cette reprise, la plupart indépendamment de toute élévation de température.

Cette similitude de comportement reste uniquement qualitative. Tous les efforts faits pour lier le niveau du palier, sa durée, la vitesse de croissance dans le premier ou le deuxième temps à une quelconque quantité physique se sont avérés vains. En particulier aucune loi permettant de déduire la concentration en centres M de celle en centres F n'a pu être trouvée, même en tenant compte de la répartition non homogène des défauts.

## 1 - 2 Evolution à 50°C et 90°C

Les échantillons ayant servi à ces observations ont subi des cycles irradiation-vieillissement-ré-irradiation avant d'être mis en étuve. Les mesures ont été faites à température ambiante avec l'idée que la dizaine de minutes nécessaires au traçage du spectre était négligeable devant le temps passé à la température de maintien. En fait, un examen plus attentif a montré qu'une variation de la bande à  $3700 \text{ Å}$  se produisait dans les premières minutes après la remise à 20°C, après quoi la bande pouvait être considérée comme stable.

Toutes les mesures rapportées ici ont été faites après stabilisation, la phase transitoire due au changement de température étant achevée.

La figure 3 montre la variation de la densité optique à  $3700 \text{ Å}$  en fonction du temps passé en étuve, pour des échantillons types, pour des temps assez courts. On y remarque une évolution en deux étapes : une croissance de la bande avec une amorce de saturation puis une reprise de la croissance.

La figure 4 montre la même quantité pour des temps plus longs. On peut constater qu'au bout de 300h à 50°C ou de 4000h

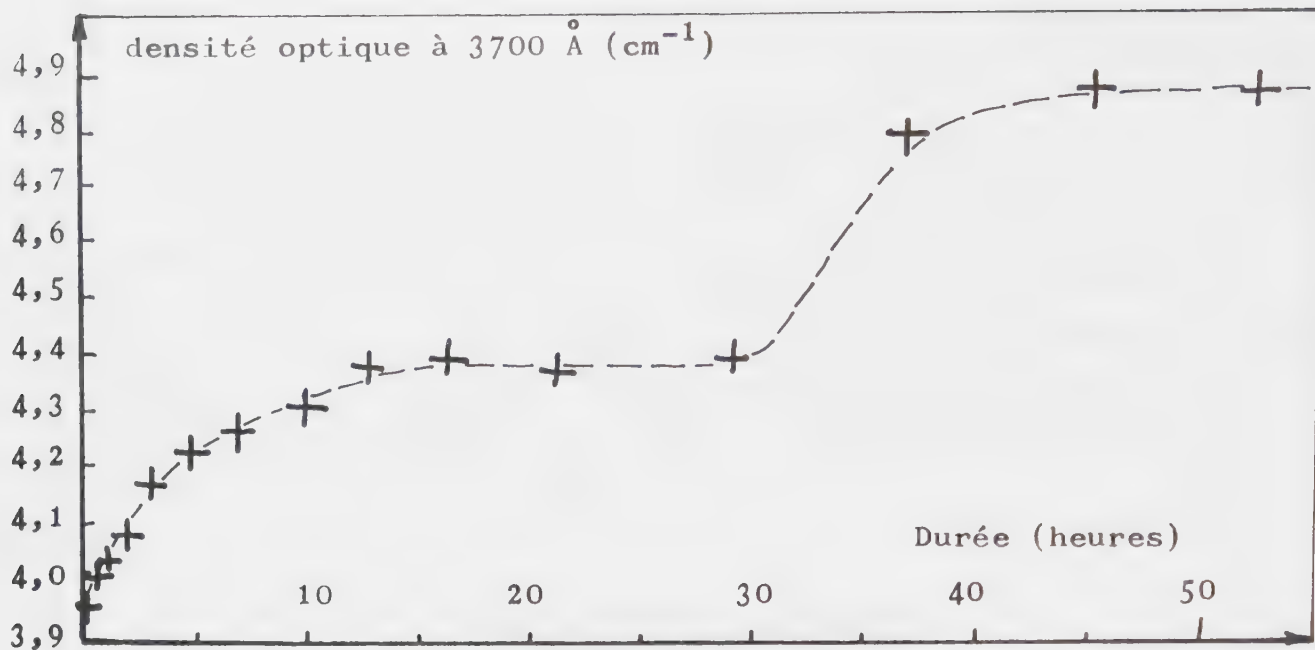


FIGURE 3a : Evolution à 50°C de la bande à 3700 Å d'un échantillon de Mg F<sub>2</sub> (CHO-72-18), début de la courbe.

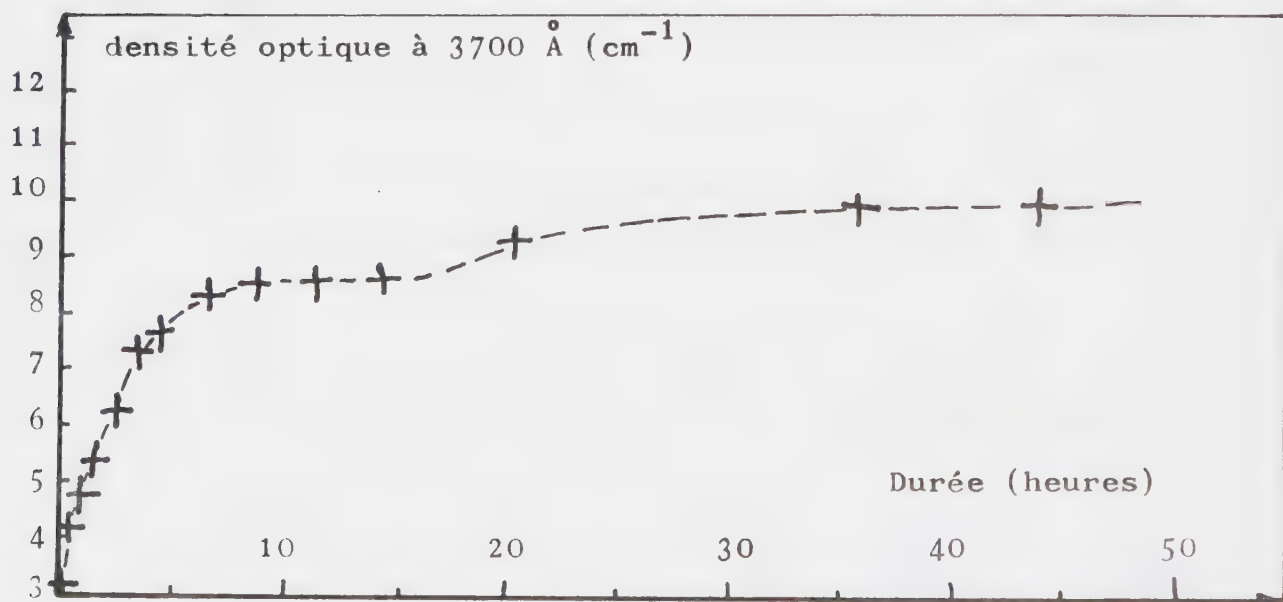


FIGURE 3b : Evolution à 90°C de la bande à 3700 Å d'un échantillon de Mg F<sub>2</sub> (CHO-72-15), début de la courbe.

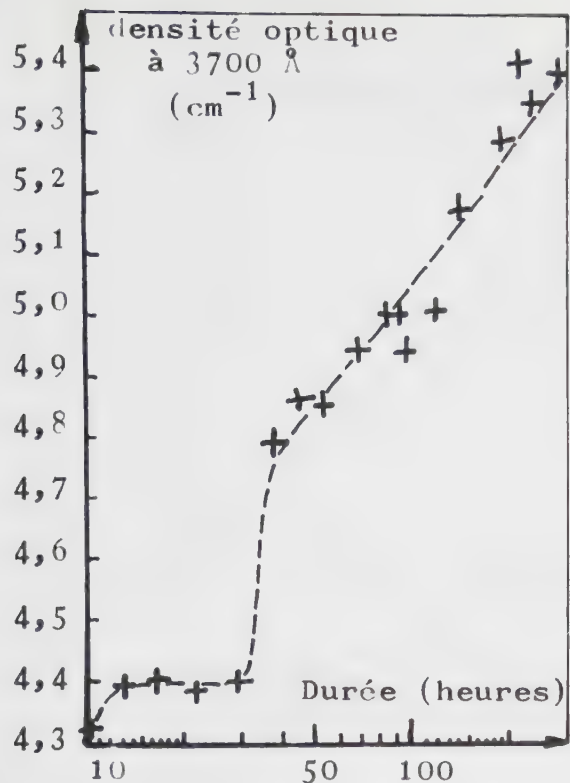
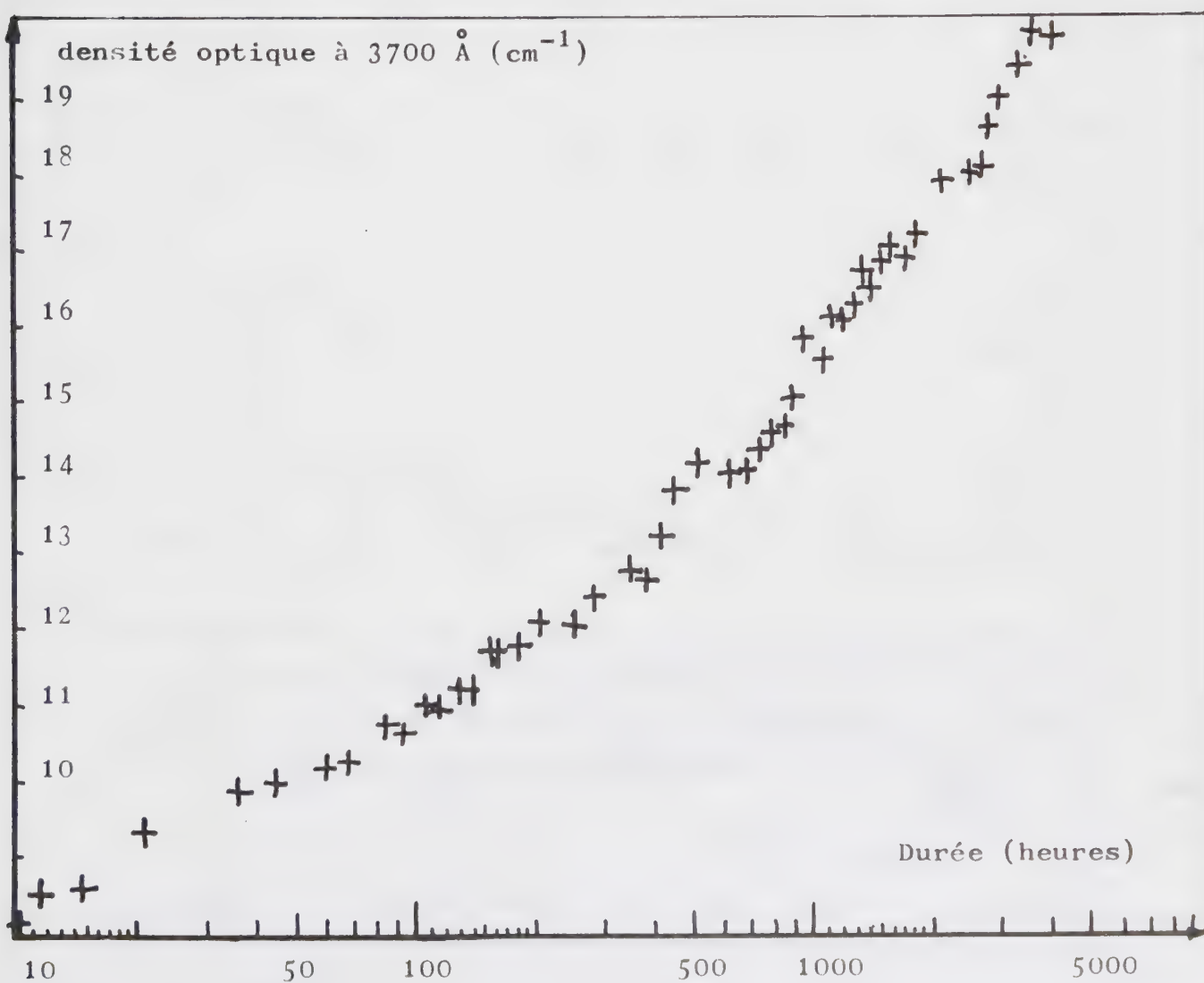


FIGURE 4a : Evolution à 50°C de la bande à 3700 Å de l'échantillon CHO-72-18, observée pendant une longue période

FIGURE 4b : Evolution à 90°C de la bande à 3700 Å de l'échantillon CHO-72-15, observée pendant une longue période



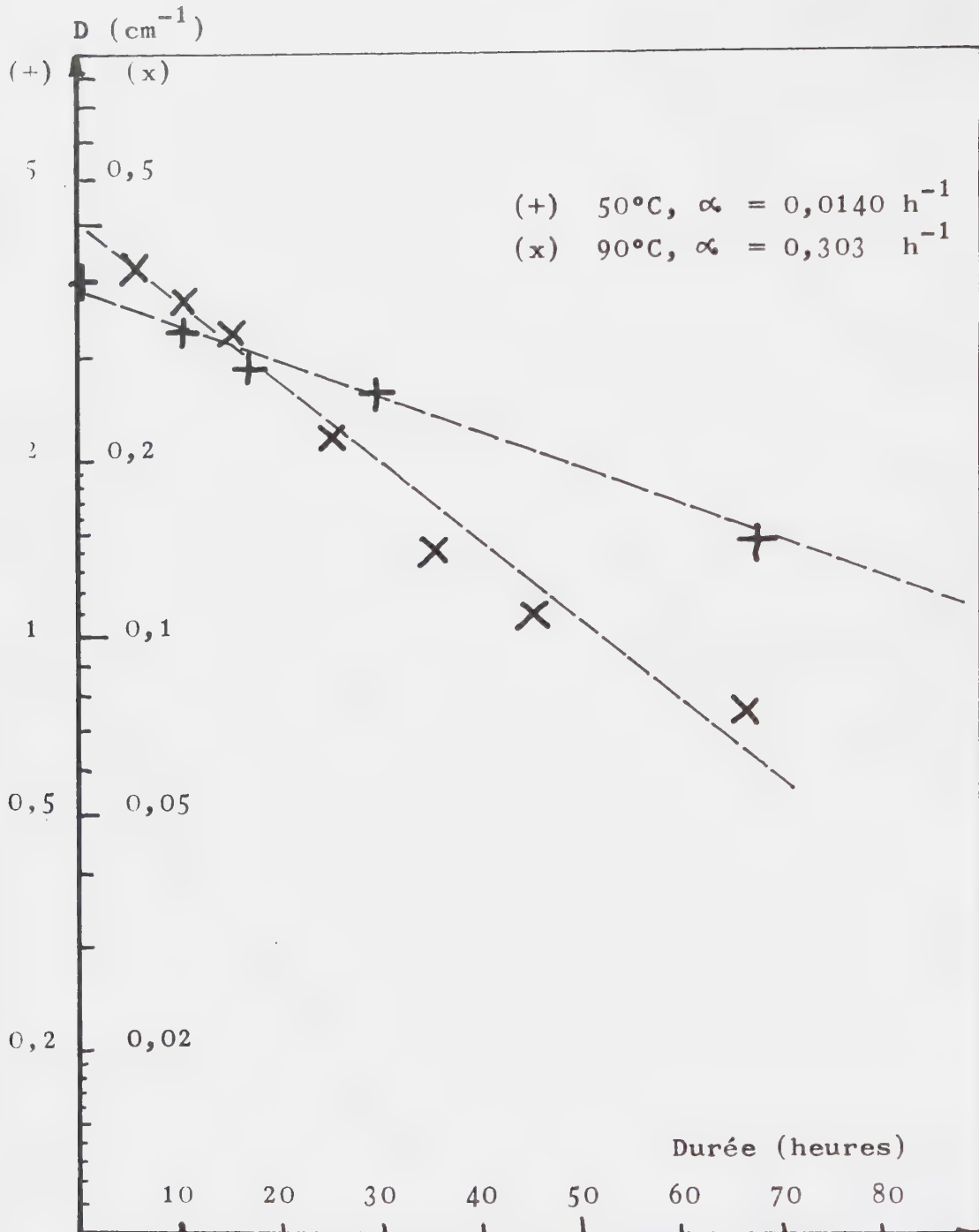


FIGURE 5 : Variation de la quantité  $D$  (densité optique au palier moins densité optique à l'instant considéré) dans la première partie de la courbe montrant l'évolution la bande à  $3700 \text{ \AA}$ , pour les températures de  $50$  et  $90^{\circ}\text{C}$ .

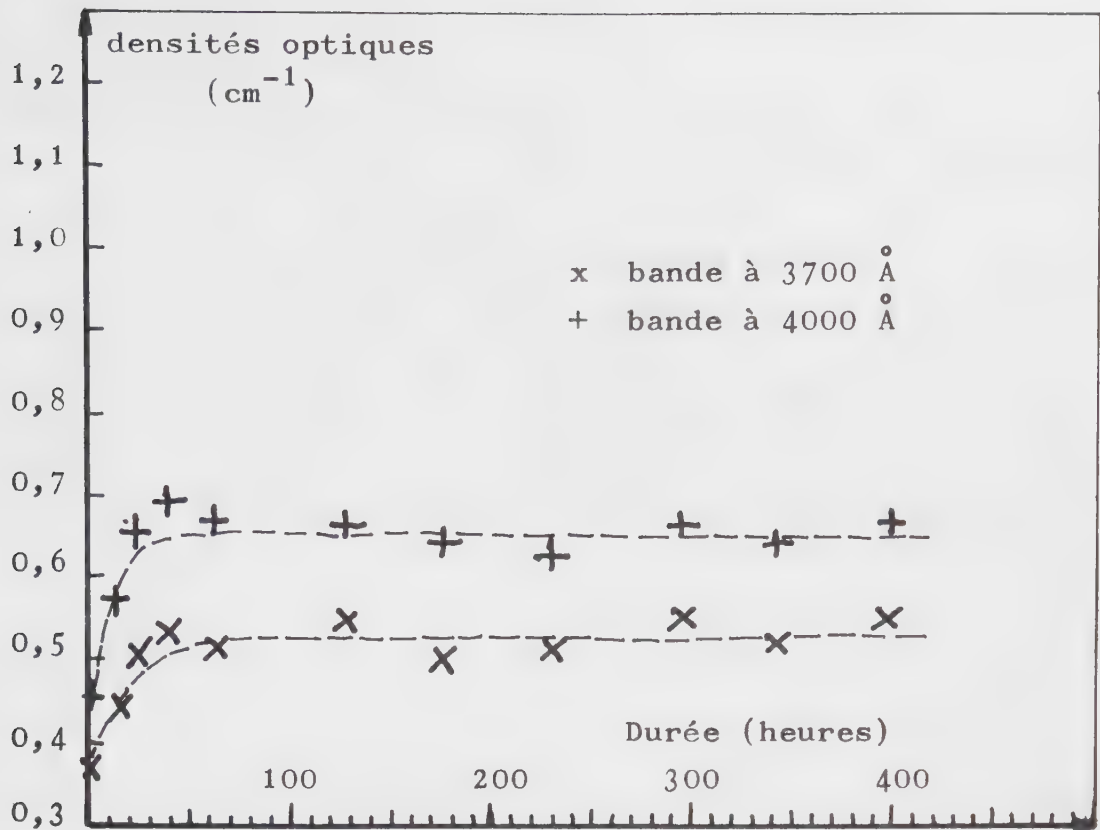


FIGURE 6 : Evolution à 0°C des bandes à 3700 Å et 4000 Å de l'échantillon V1N10, début de la courbe.

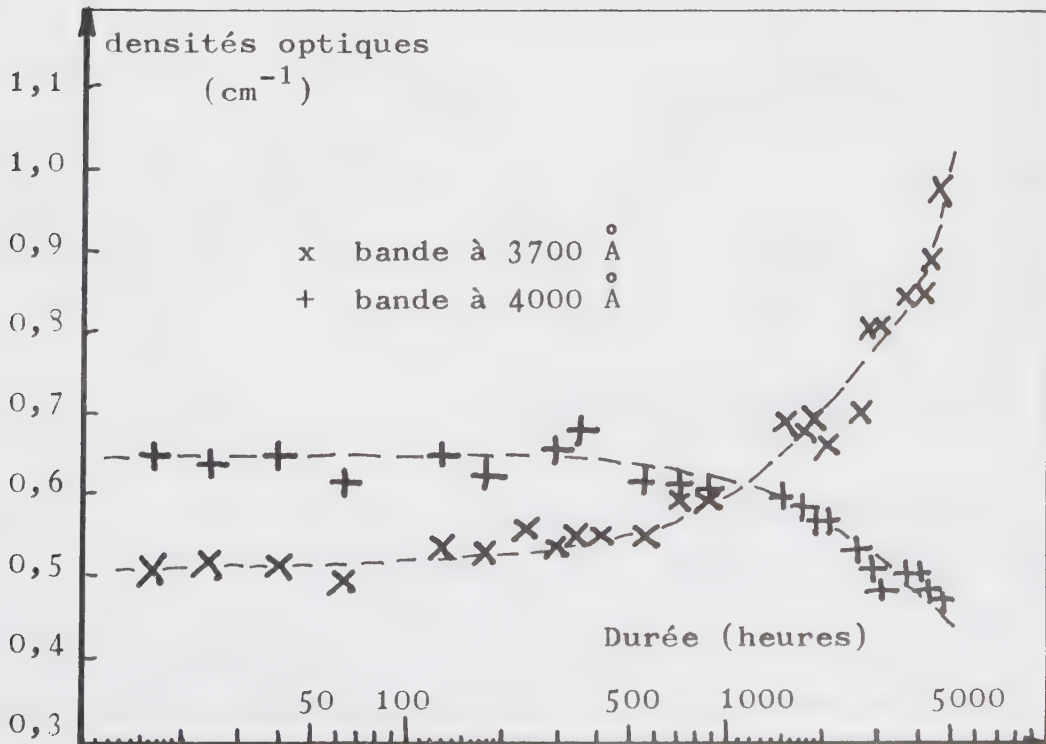


FIGURE 7 : Evolution à 0°C des bandes à 3700 Å et 4000 Å de l'échantillon V1N10, observée pendant

à 90°C aucune stabilisation ne peut être considérée comme acquise.

Si, comme précédemment, aucune reproductibilité n'est obtenue quant aux niveaux de concentration en centres M, la constante de temps  $\alpha$  qu'on peut associer à la première partie de la courbe si on la considère comme vérifiant une équation du type  $(1 - \exp - \alpha t)$  ne dépend pas outre mesure des échantillons traités. Elle a été mesurée comme égale à  $0,18 \text{ h}^{-1}$  à 50°C et  $0,36 \text{ h}^{-1}$  à 90°C.

Les bandes à  $4000 \text{ Å}^{\circ}$  qui existaient avant la mise en température à la suite d'une irradiation U.V. ont subi une décroissance exponentielle elle aussi reproductible, à laquelle on peut associer des constantes de temps de  $0,014 \text{ h}^{-1}$  à 50°C et  $0,303 \text{ h}^{-1}$  à 90°C (Fig. 5).

### 1 - 3 Evolution à 0°C

Des échantillons irradiés, vieillis puis ré-irradiés ont été conservés au réfrigérateur afin de retarder leur évolution. Mesurée à température ambiante, ce qui est dans ce cas plus que jamais illogique, elle se traduit par une croissance modérée des bandes M à  $3700 \text{ Å}^{\circ}$  et  $4000 \text{ Å}^{\circ}$  (Fig. 6) puis après une période de stagnation, une remontée de la bande à  $3700 \text{ Å}^{\circ}$  et une diminution de celle à  $4000 \text{ Å}^{\circ}$  (Fig. 7).

### 1 - 4 Recuit à 300°C

Dans les cas précédents le nombre total de centres F pouvait être considéré comme constant.

Au-delà d'une température située entre 150 et 200°C, des phénomènes de guérison, dûs à une mobilité beaucoup plus importante des centres F, se produisent.

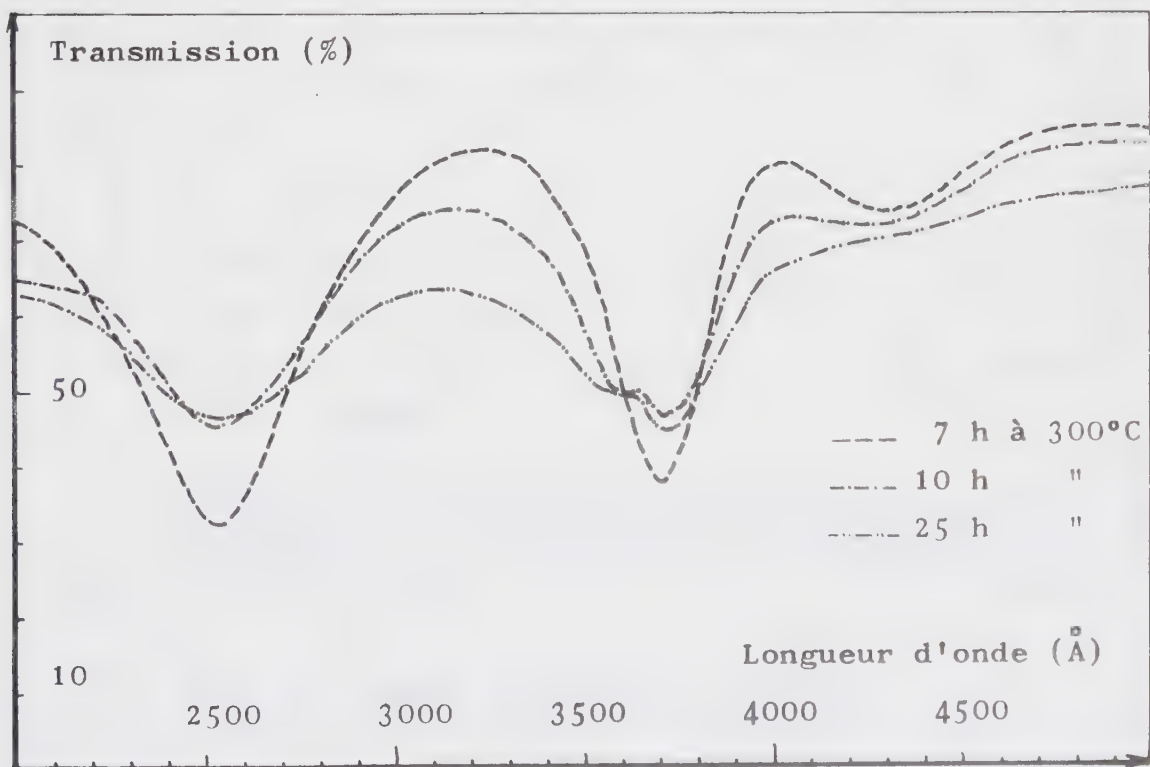
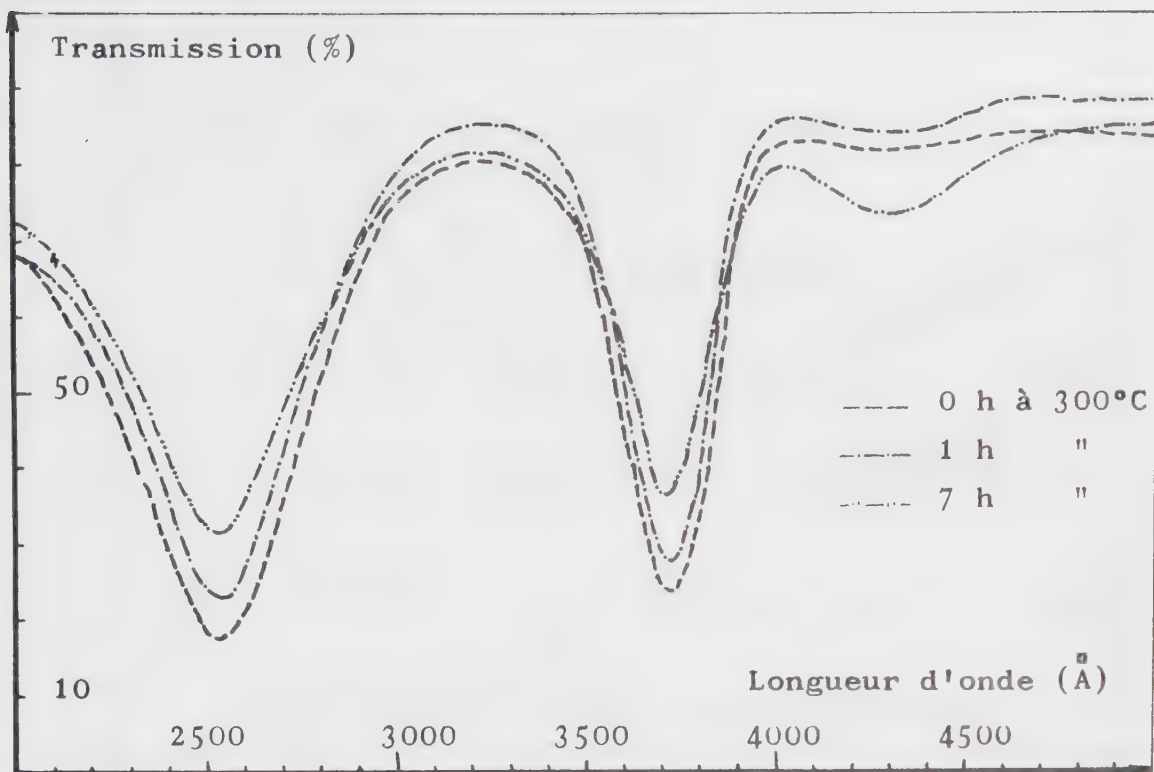


FIGURE 8 : Evolution du spectre de transmission d'un échantillon recuit à 300°C.

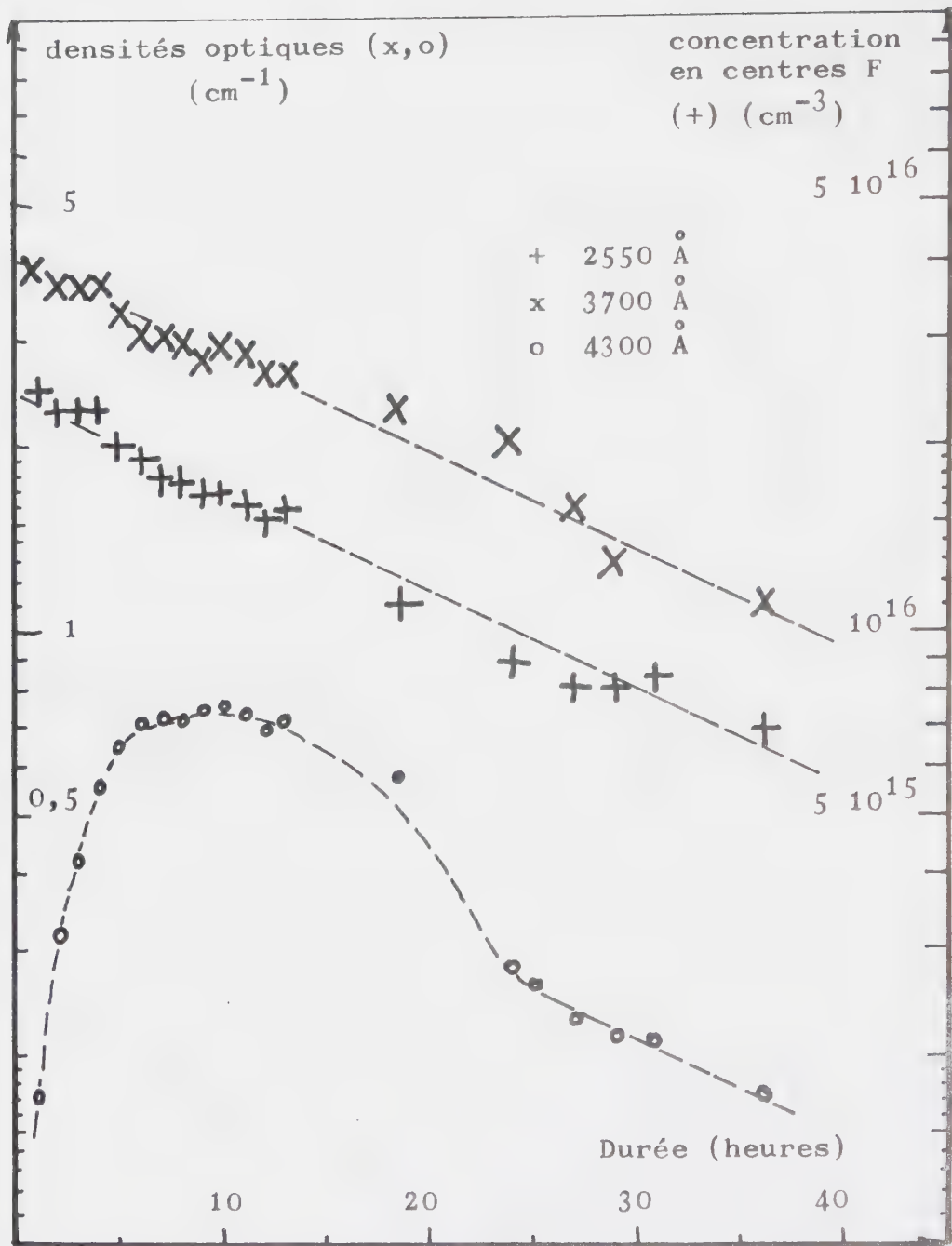


FIGURE 9 : Evolution des bandes à 2550, 3700 et 4300 Å en fonction du temps passé par l'échantillon à 300°C.

Le comportement du  $\text{MgF}_2$  peut être décrit de la façon suivante :

- le nombre de centres F décroît exponentiellement,
- le nombre de centres M à  $3700 \text{ \AA}$  également,
- la bande à  $4000 \text{ \AA}$  disparaît si vite qu'on ne peut la suivre,
- une bande à  $4300 \text{ \AA}$  apparaît, croît puis disparaît,
- une bande à  $3600 \text{ \AA}$ , déformant la bande M, est observée.

La figure 8 montre, de façon qualitative, cette évolution. La figure 9 le fait de façon quantitative. Dans la mesure où on peut associer une constante de temps à la décroissance des nombres de centres, elle est identique pour tous les centres et égale à  $0,037 \text{ h}^{-1}$ .

Une guérison presque totale de l'échantillon a été obtenue en poursuivant le recuit. A  $500^\circ\text{C}$ , elle est complète en moins d'une dizaine d'heures.

#### 1 - 5 Résumé

Lorsque du fluorure de magnésium est conservé à différentes températures après irradiation, une évolution des bandes d'absorption se produit.

Pour des temps assez courts, on observe :

- à  $0^\circ\text{C}$  une croissance des bandes à  $3700 \text{ \AA}$  et  $4000 \text{ \AA}$ ,

- à partir de 20°C, une croissance de la bande à 3700 Å, une décroissance de celle à 4000 Å,
- à 300°C, une décroissance des bandes à 2550, 3700 et 4000 Å.

Pour des temps plus longs, on constate jusqu'à 90°C qu'après une amorce de saturation la croissance de la bande à 3700 Å reprend et que la durée des expériences, quoique atteignant 4000h à 90°C, a été insuffisante pour obtenir une stabilisation nette.

Si on associe à la première partie de la courbe de croissance des centres M (3700 Å) une constante de temps, et lorsque l'observation a lieu sur des échantillons ayant subi des cycles irradiation-vieillissement-ré-irradiation, on obtient pour cette constante des valeurs reproductibles. C'est la seule quantité qui n'a pas montré de variations totalement aléatoires. La liaison entre la concentration en centres M et celle en centres F, n'a pu, en aucun cas, être établie.

Une variation rapide de la profondeur de la bande à 3700 Å se produit lorsque la température de l'échantillon est abaissée de 50°C et plus à 20°C. La transmission se stabilise en quelques minutes.

## 2 - EVOLUTION RAPIDE, MESURES IN-SITU

### 2 - 1 Conditions expérimentales

Pour pouvoir suivre l'évolution rapide de la bande à 3700 Å, il fallait un dispositif permettant :

- la mise en température rapide de l'échantillon et son maintien,
- la mesure in-situ avec une source d'intensité faible afin que des phénomènes d'origine optique ne se superposent pas à ceux d'origine thermique.

La solution consiste à plonger la lame du  $\text{MgF}_2$  initialement à 20°C dans un fluide pré-chauffé, contenu dans une cuve pouvant être placée dans le Beckmann DK2A et transparente au niveau de la voie optique.

L'avantage du DK2A tient à ce que le bloc monochromateur est placé juste après la source, l'énergie lumineuse incidente est donc réduite, et qu'il possède un faisceau de référence ne nécessitant pas le déplacement de l'échantillon.

La cuve employée a une section de 40 x 40 mm<sup>2</sup> et une hauteur de 170 mm.

Son extrémité inférieure comporte, en vis-à-vis, deux fenêtres de quartz (Fig. 10, photo 1).

Dans cette cuve est plongé un élément chauffant en thermo-coax et, alternativement, une tige portant un thermocouple chromel-alumel permettant la régulation ou un porte-échantillon également muni d'un thermo-couple.

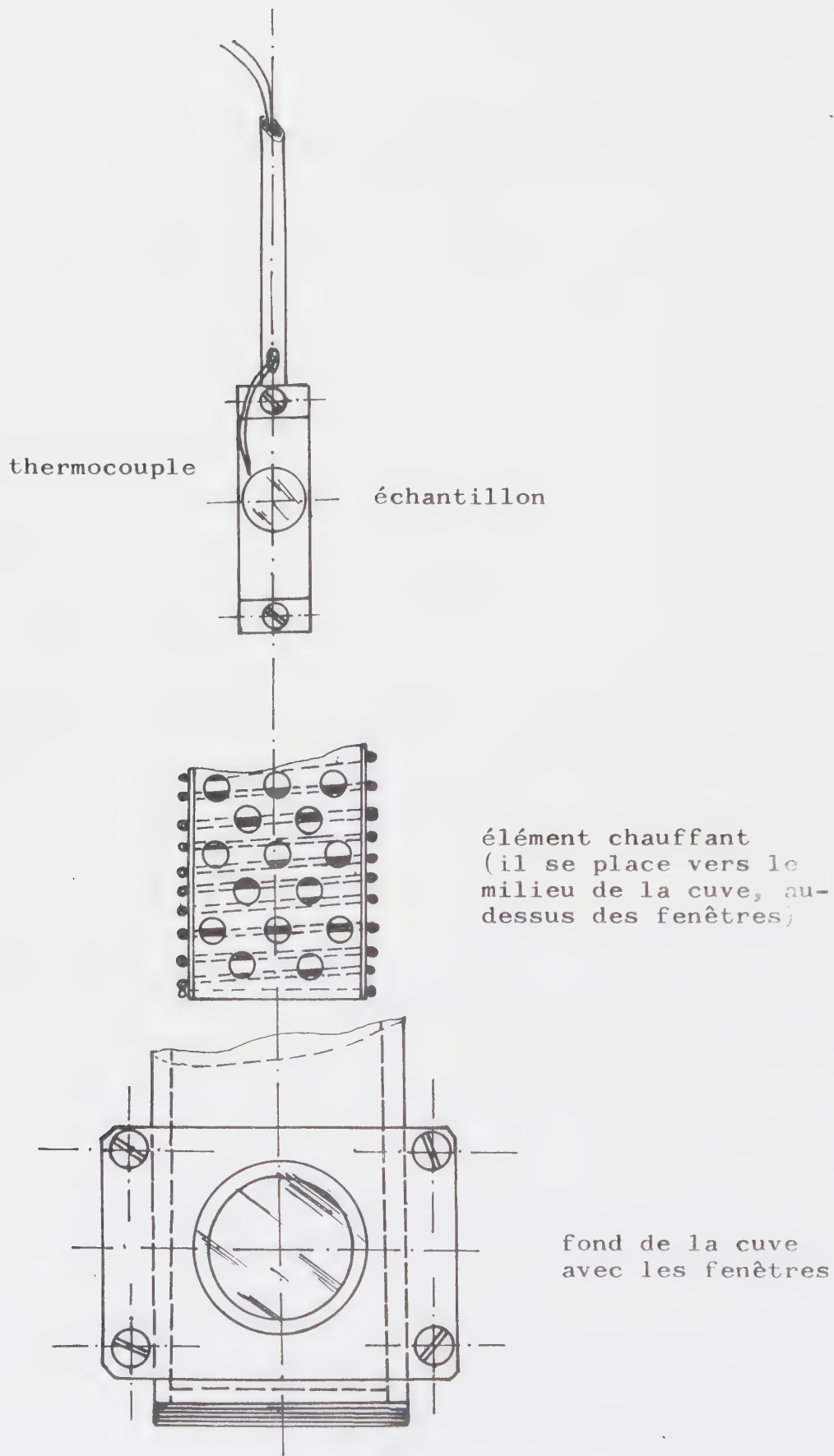


FIGURE 10 : Eclaté du dispositif permettant d'obtenir des chocs thermiques avec mesures in-situ.

Le choix du fluide a présenté quelques difficultés. Les spécifications étaient de pouvoir supporter 150°C, de ne pas trop évoluer dans le temps, d'être transparent dans les bandes intéressantes et d'avoir une capacité calorifique suffisante.

Le fluide utilisé est l'huile de pompe à diffusion Dow Corning 704. La figure 11 montre la limite inférieure de son spectre de transmission. Les bandes à 2550 et 3200 Å ne sont pas accessibles.

Moyennant l'emploi d'un porte-échantillon évidé au maximum, et le chauffage du bain une vingtaine de degrés au-dessus de la température souhaitée de maintien, la durée de la perturbation produite par la plongée de l'échantillon froid dans la cuve est négligeable.

L'amplitude du cycle de régulation est  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

## 2 - 2 Reproductibilité des résultats

L'évolution observée étant celle qui fait suite à une élévation de température, on s'attend à une diminution des bandes M. La figure 12 montre la variation de la transmission à 3700 Å en fonction du temps passé dans la cuve depuis la mise à 90°C de l'échantillon  $\text{V}_6\text{N}_7$ . On y distingue dans les premières minutes (ici jusque vers 200s) une remontée rapide, puis une période de stagnation durant une dizaine de minutes, et enfin une augmentation du nombre de centres donc une diminution de la transmission. La phase étudiée ici est la première.

Les bandes à 3700 et 4000 Å sont créées, dans les échantillons utilisés, par des irradiations à l'aide d'une lampe au

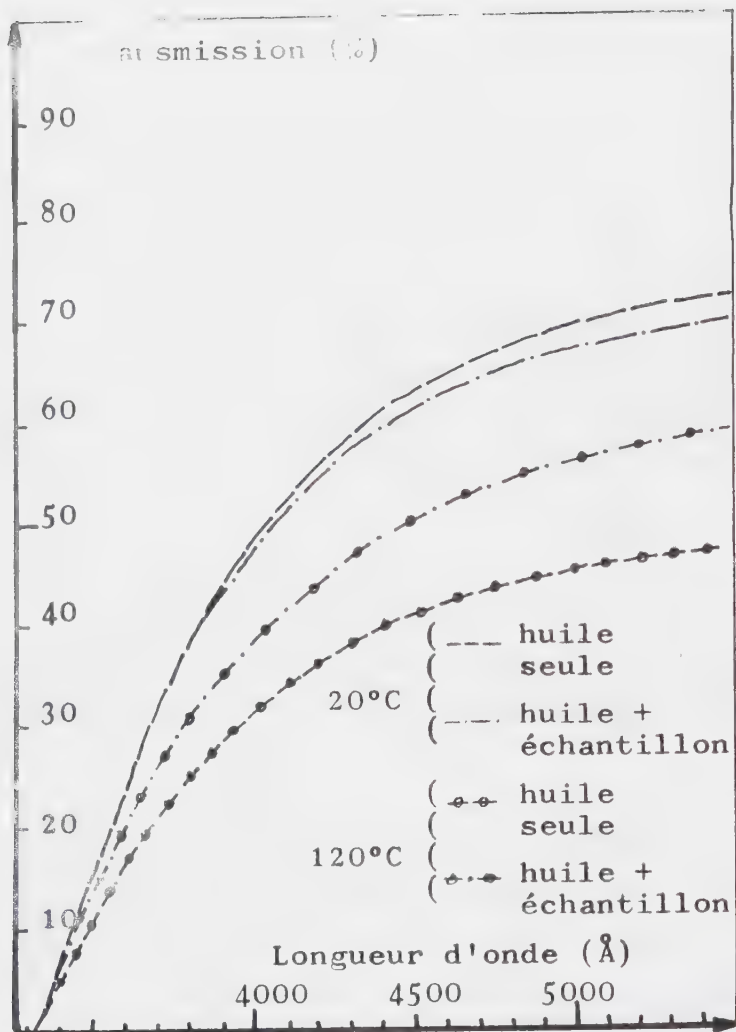


FIGURE 11 : Exemples de transmission de la cuve avec l'huile à froid et à chaud, obtenus sans modifier la référence du spectromètre.

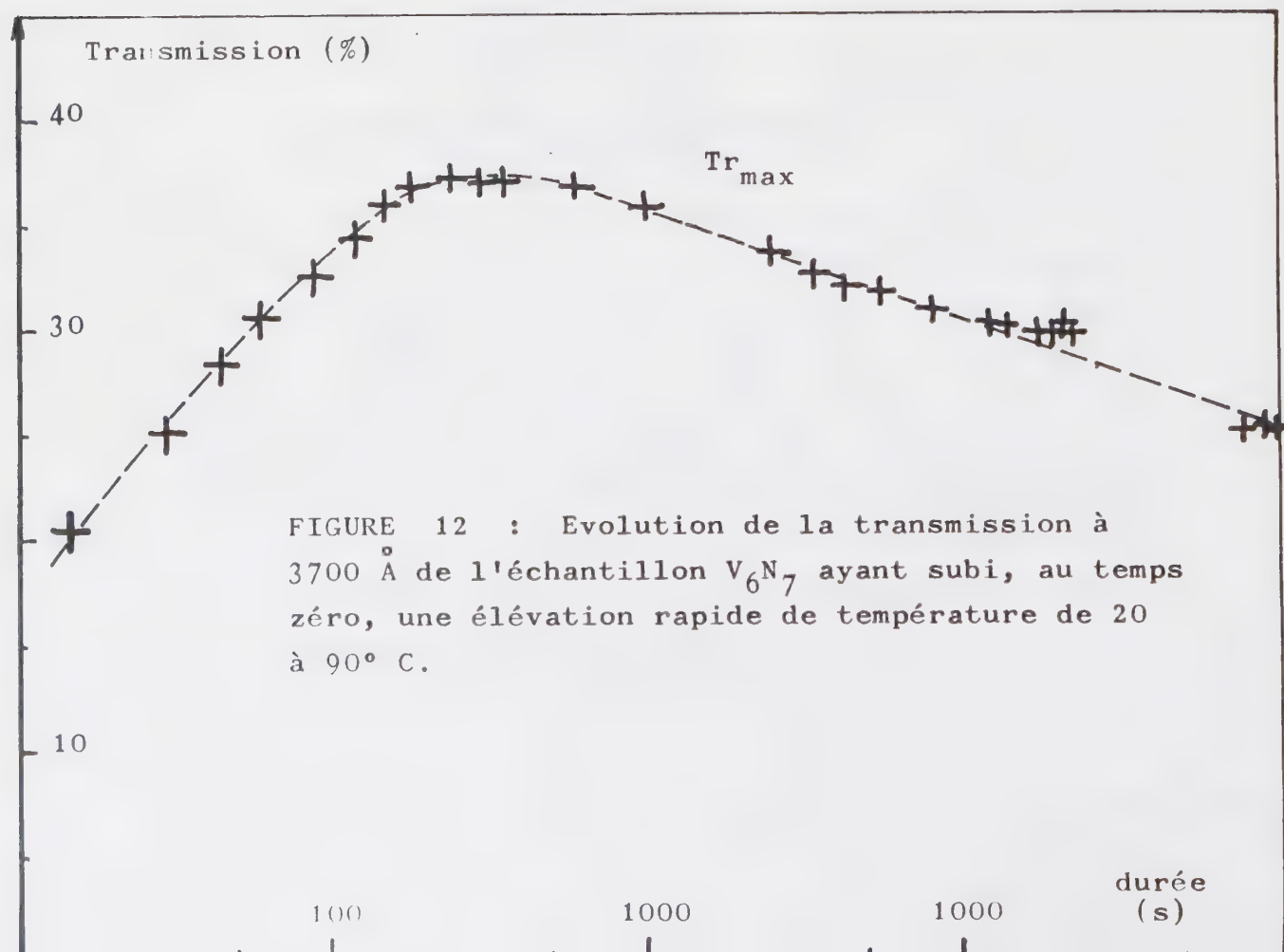


FIGURE 12 : Evolution de la transmission à 3700 Å de l'échantillon  $V_6N_7$  ayant subi, au temps zéro, une élévation rapide de température de 20 à 90° C.



Photo 1 - Le spectromètre Beckman DK-2A, avec la cuve servant pour les recuits avec mesures in-situ



mercure à haute pression et enveloppe en silice. Compte tenu des remarques précédentes (cf. 1) et de la difficulté ajoutée par la transmission propre de l'huile, le niveau de la transmission n'est pas considéré comme une quantité intéressante; seule la vitesse d'évolution est observée.

La figure 13 montre l'évolution de la quantité  $\text{Log}(\text{Tr}_{\text{max}}/\text{Tr})$  en fonction du temps écoulé depuis l'élévation de température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $60^{\circ}\text{C}$  (Fig. 13a) et à  $90^{\circ}\text{C}$  (Fig. 13b).  $\text{Tr}$  représente la transmission à  $3700 \text{ \AA}$  à l'instant  $t$ ,  $\text{Tr}_{\text{max}}$  la transmission à  $3700 \text{ \AA}$  pendant la phase de stagnation ;  $\text{Log}(\text{Tr}_{\text{max}}/\text{Tr})$  est proportionnel à la variation de densité optique entre  $t$  et  $t_m$ , donc à la variation du nombre de centres.

On constate sur la figure 13 que cette variation se fait suivant une loi exponentielle et que la constante de temps associée ne dépend pas de l'échantillon étudié.

Des vérifications analogues, avec les mêmes conclusions, ont été faites sur la bande à  $4000 \text{ \AA}$ . Un point important noter est que les deux bandes vérifient une décroissance exponentielle, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de ré-orientations des centres M transformant un centre absorbant à  $3700 \text{ \AA}$  en centre absorbant à  $4000 \text{ \AA}$  ou réciproquement.

## 2 - 3 Résultats

Les figures 14, 15 et 16 montrent l'évolution des bandes à  $3700$  et  $4000 \text{ \AA}$  pour un même échantillon ( $V_6N_1$ ) dont la température est brutalement élevée de  $20^{\circ}\text{C}$  à respectivement  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}\text{C}$  et  $120$  et  $125^{\circ}\text{C}$ .

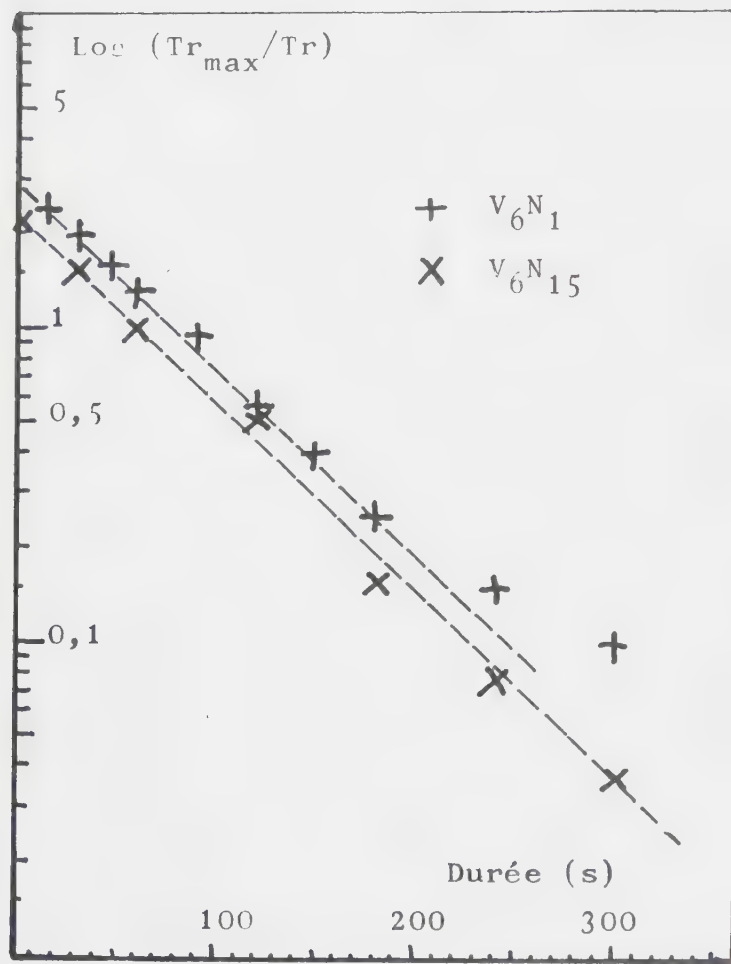


FIGURE 13a : Reproductibilité des mesures à 60°C.  $Tr$  désigne la transmission à 3700 Å à l'instant considéré,  $Tr_{\text{max}}$  la transmission maximum atteinte par l'échantillon, également à 3700 Å.

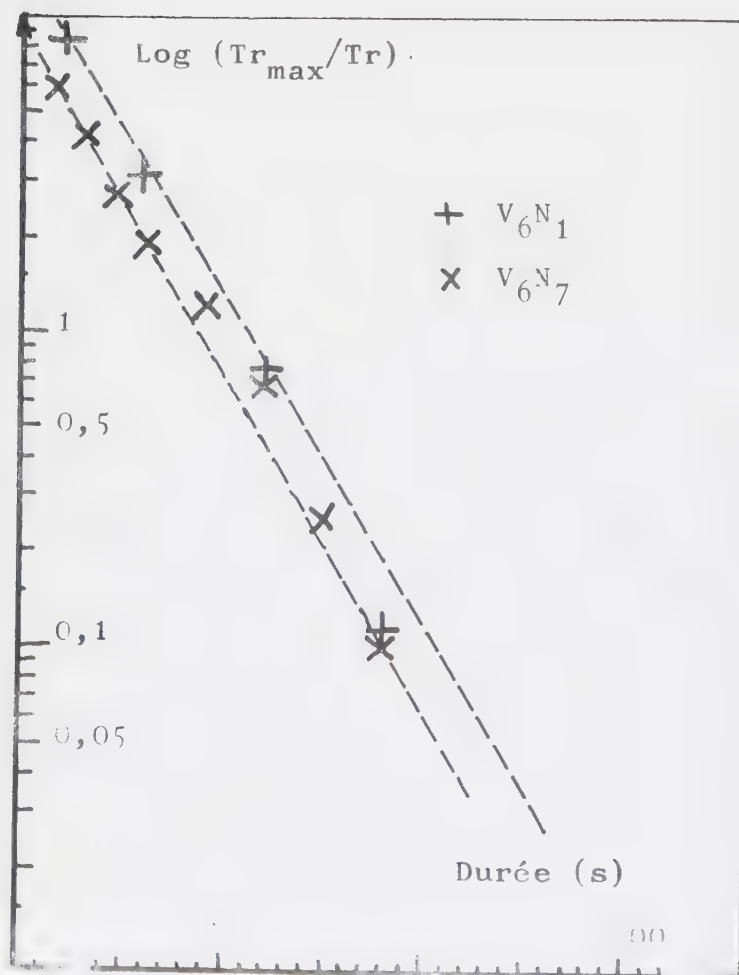


FIGURE 13b : Reproductibilité des mesures à 90°C.

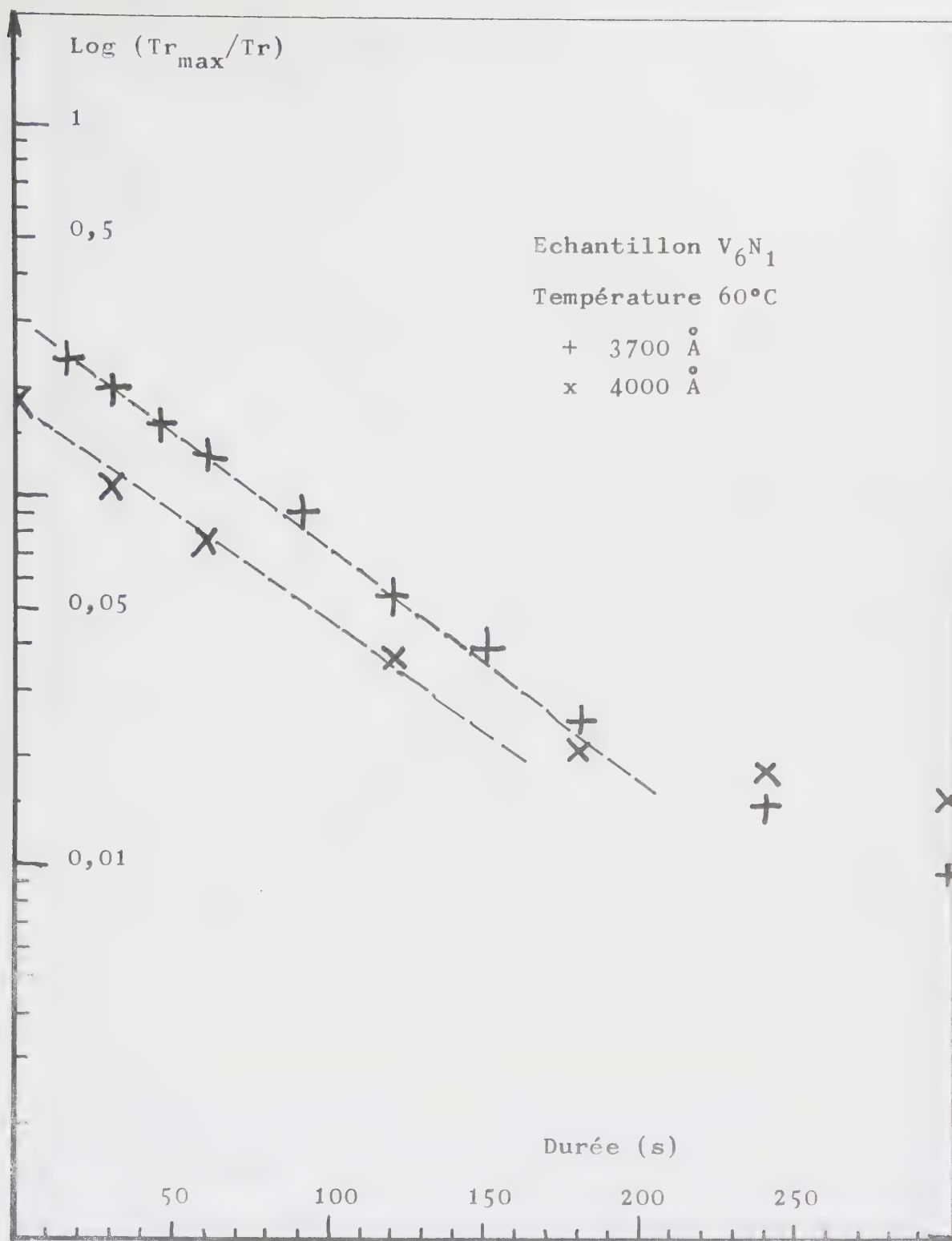


FIGURE 14 : Evolution des bandes à 3700 et 4000 Å de l'échantillon  $V_6N_1$  après une élévation rapide de température de  $20$  à  $60^\circ C$ .

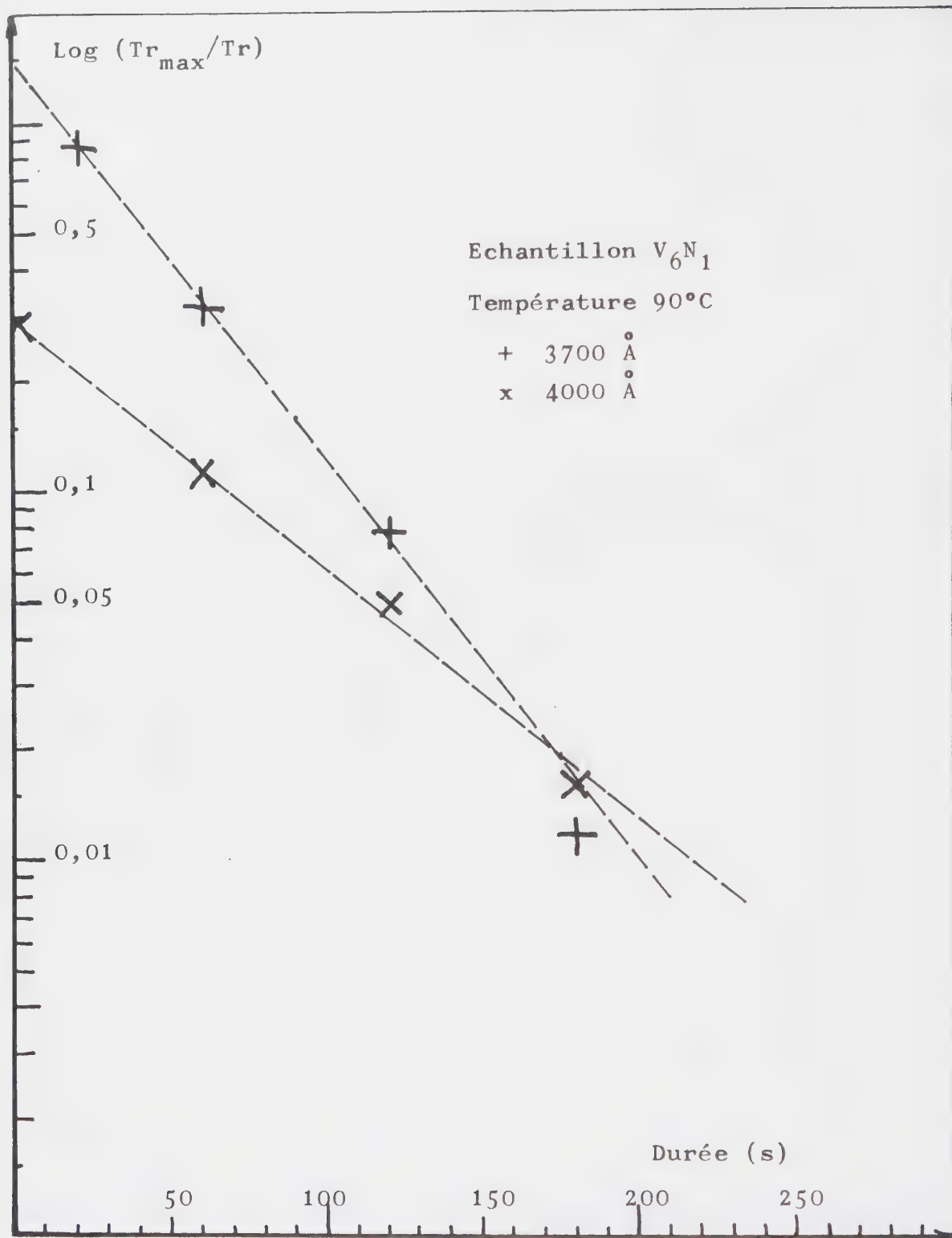


FIGURE 15 : Evolution des bandes à 3700 et 4000 Å de l'échantillon  $V_6N_1$  après une élévation rapide de température de  $20$  à  $90^{\circ}C$ .

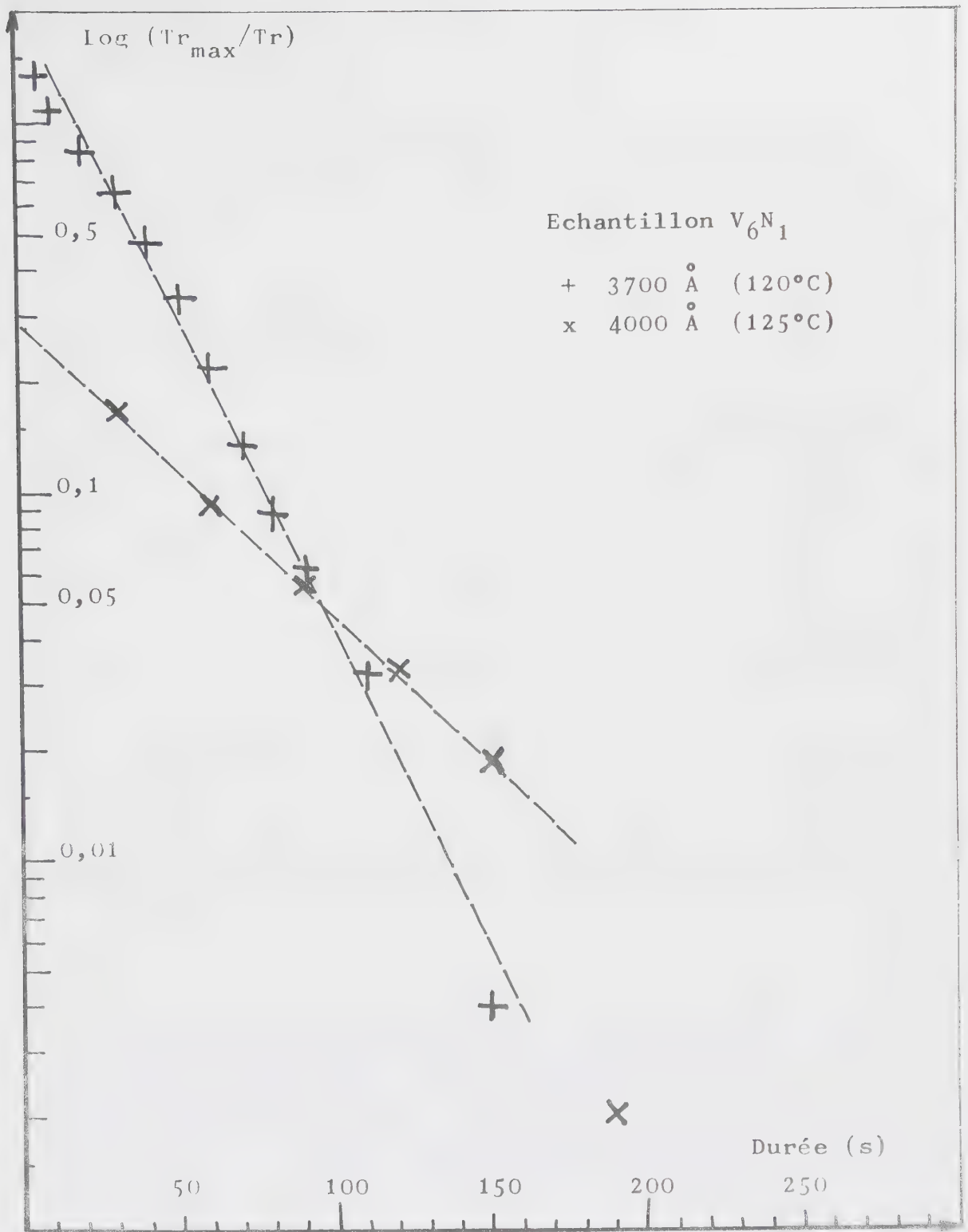


FIGURE 16 : Evolution des bandes à 3700 et 4000 Å de l'échantillon  $V_6N_1$  après une élévation rapide de température de 20°C à, respectivement, 120 et 125°C.

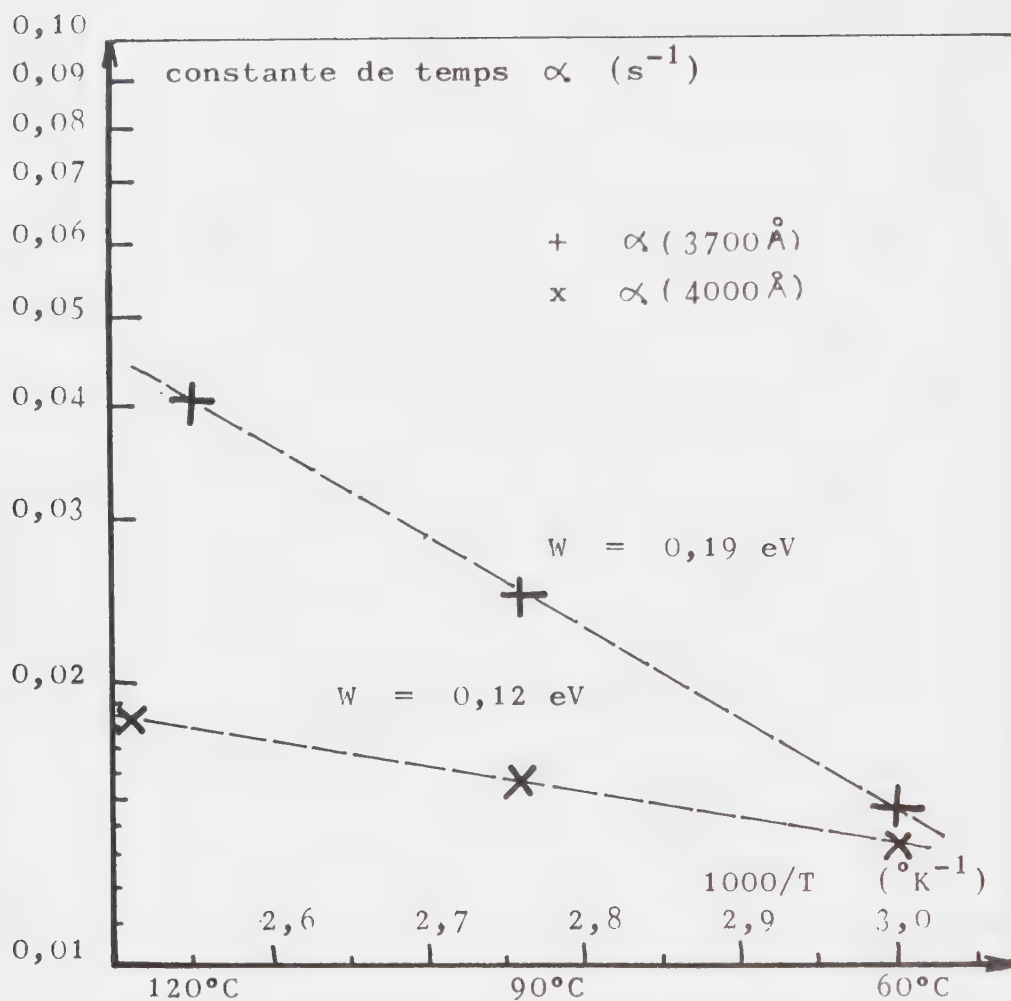


FIGURE 17 : Evolution des constantes de temps  $\alpha$  associées à la décroissance des bandes à 3700 et 4000 Å, en fonction de l'inverse de la température de l'échantillon.

Les constantes de temps associées sont présentées dans le tableau 1.

| Température<br>(°C)<br>$\alpha$<br>(s <sup>-1</sup> ) | 60°C   | 90°C   | 120°C  | 125°C  |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 3700 Å                                                | 0,0146 | 0,0248 | 0,0405 |        |
| 4000 Å                                                | 0,0134 | 0,0155 |        | 0,0183 |

Portées en fonction de l'inverse de la température (Fig. 17), ces constantes de temps associées à la variation rapide des bandes à 3700 et 4000 Å apparaissent comme vérifiant une loi exponentielle assortie d'une énergie d'activation de 0,19 eV pour les centres M absorbant à 3700 Å et 0,12 eV pour ceux à 4000 Å.

Ces quantités sont des énergies de dissociation puisqu'on a vu que les ré-orientations n'apparaissent pas. Elles correspondent à la barrière séparant un site où un centre F est plus proche voisin d'un autre centre F, à un site où les deux F sont dissociés, c'est-à-dire où le M n'existe plus.

### 3 - INTERPRETATION QUALITATIVE DES RESULTATS

---

#### 3 - 1 Agglutination des centres F

La plupart des travaux sur l'agglomération des centres F ont été faits en provoquant le phénomène en exposant l'échantillon à la lumière. Les centres ionisés  $F^+$ ,  $F^-$ ,  $M^+$ ,  $M^-$  ne sont alors pas improbables et leur mobilité étant supérieure à celle des centres neutres, ils doivent jouer un rôle actif dans la formation des complexes.

Le fait expérimental marquant est, dans la mesure toute relative où une énergie d'activation peut être associée au processus, la petitesse de cette dernière. Par exemple, selon Brothers et Lynch (Ref. 1), elle est de 0,4 eV dans KCl alors que l'énergie de migration est de 0,95 eV pour les lacunes et de 0,94 eV pour les centres F.

La nature de l'attraction se produisant entre les centres a soulevé quelques controverses. Selon Farge, Lambert et Smoluchowski (Ref. 5) et Hirai et Matsuyama (Ref. 3) les interactions de type électrostatique sont à écarter, de même, selon Rabin (Ref. 4), qu'il n'est pas nécessaire que la luminescence interne joue un rôle.

L'interprétation presque unanimement adoptée à la suite des travaux de Farge (Ref. 5,6 et 2) est que l'interaction est de nature covalente, les deux éléments en présence étant assimilés à une molécule de  $H_2$  ou  $H_2^+$  en milieu diélectrique. Les calculs conduisent à des ordres de grandeur

d'énergie d'activation corrélables aux résultats expérimentaux.

On peut noter que comme le col d'énergie s'opposant à la diffusion varie en fonction de la distance entre centres, l'interprétation est également compatible avec la qualité médiocre de la représentation du processus par l'intermédiaire d'une énergie d'activation unique.

Les avis diffèrent quant à la nature de l'entité mobile.

Farge et son équipe ont fait leurs calculs avec le modèle initialement proposé par Delbecq (Ref. 7). La réaction s'écrit :



La deuxième partie ( $M^+ + e^- \longrightarrow M$ ) n'a pas été traitée. Cette hypothèse est également celle de Nahum (Ref. 8). Brothers et Lynch (Ref. 1) constatent que le mécanisme ( $F^+ + \alpha \longrightarrow M$ ) est tout aussi probable, l'effet de covalence étant alors assimilable à celui se produisant dans  $H_2$ .

Kouvalis (Ref. 9), invoquant la nécessité d'un piège à électron dans les conversions ( $F_2, F_2^+$ ) fait intervenir l'interstitiel halogène.

Quelques auteurs (Ref. 10,11,12,13) insistent sur le gain important d'énergie de migration pour une dilacune cationique-anionique par rapport à la lacune d'halogène seule.

Nahum et Wiegand (Ref. 14) ont affirmé que l'apparition des centres ionisés précède toujours celle des centres neutres correspondants, ce qui voudrait dire que les mécanismes exposés ci-dessus sont également valables pour les conversions purement thermiques.

Comme les centres ionisés ne sont pas apparus, et n'ont pas même été identifiés par ailleurs, dans le  $\text{MgF}_2$ , un intérêt plus particulier a été porté aux travaux de Hirai et Matsuyama qui ne considèrent que les interactions covalentes entre F neutres (Ref. 15,16,17,18,3).

### 3 - 2 Modèle de Hirai et Matsuyama

La cinétique de formation et de destruction des centres M a été étudiée de façon théorique et expérimentale dans KCl par Hirai et Matsuyama.

Les centres M étant une association de deux centres F en plus proches voisins, une approche de type bimoléculaire :



temps la réaction inverse a été négligée (Ref. 16), puis l'ensemble des équations a été traité (Ref. 16,17).

Afin de mettre en évidence l'effet de l'attraction de nature covalente existant entre deux F à courte distance, l'étude a été poursuivie (Ref. 3 et 18) par une simulation sur ordinateur dont les hypothèses sont énumérées ci-après.

- Quand deux centres F sont suffisamment proches, l'attraction covalente n'est plus négligeable et l'ensemble est traité comme une molécule d'hydrogène en milieu diélectrique.

- Une distribution idéalisée de centres est supposée : la moitié d'entre eux est répartie uniformément et fixée, les autres sont suivis. Pour cela, les sites autour du F sont regroupés selon le nombre de sauts minimal à effectuer par un F les occupant pour atteindre un site M.

L'abaissement moyen du col d'énergie pour passer d'un site d'un groupe à un site appartenant à un groupe voisin ou au même, est calculé. La simulation permet d'obtenir le taux d'occupation des divers groupes.

Etant donné la constante diélectrique (2,2) du KCl et son paramètre de maille ( $6,28 \text{ \AA}$ ), seuls les sauts du groupe 1 au groupe 0 (formation d'un M), du groupe 0 au groupe 1 (dissociation d'un M) sont affectés par l'attraction covalente.

### 3 - 3 Cas du $\text{MgF}_2$

Le  $\text{MgF}_2$  ayant une constante diélectrique hautes fréquences de 1,93 et des paramètres de maille a et c respectivement de 4,62 et  $3,05 \text{ \AA}$ , le nombre de sites compris dans le volume sous l'influence d'un F est bien plus important que dans le cas du KCl. Ce volume, si on considère comme négligeables les variations d'énergie supérieures à 0,01 eV, a un rayon d'environ  $5,5 \text{ \AA}$  (fig. 18) et couvre 65 sites, sans compter le F central.

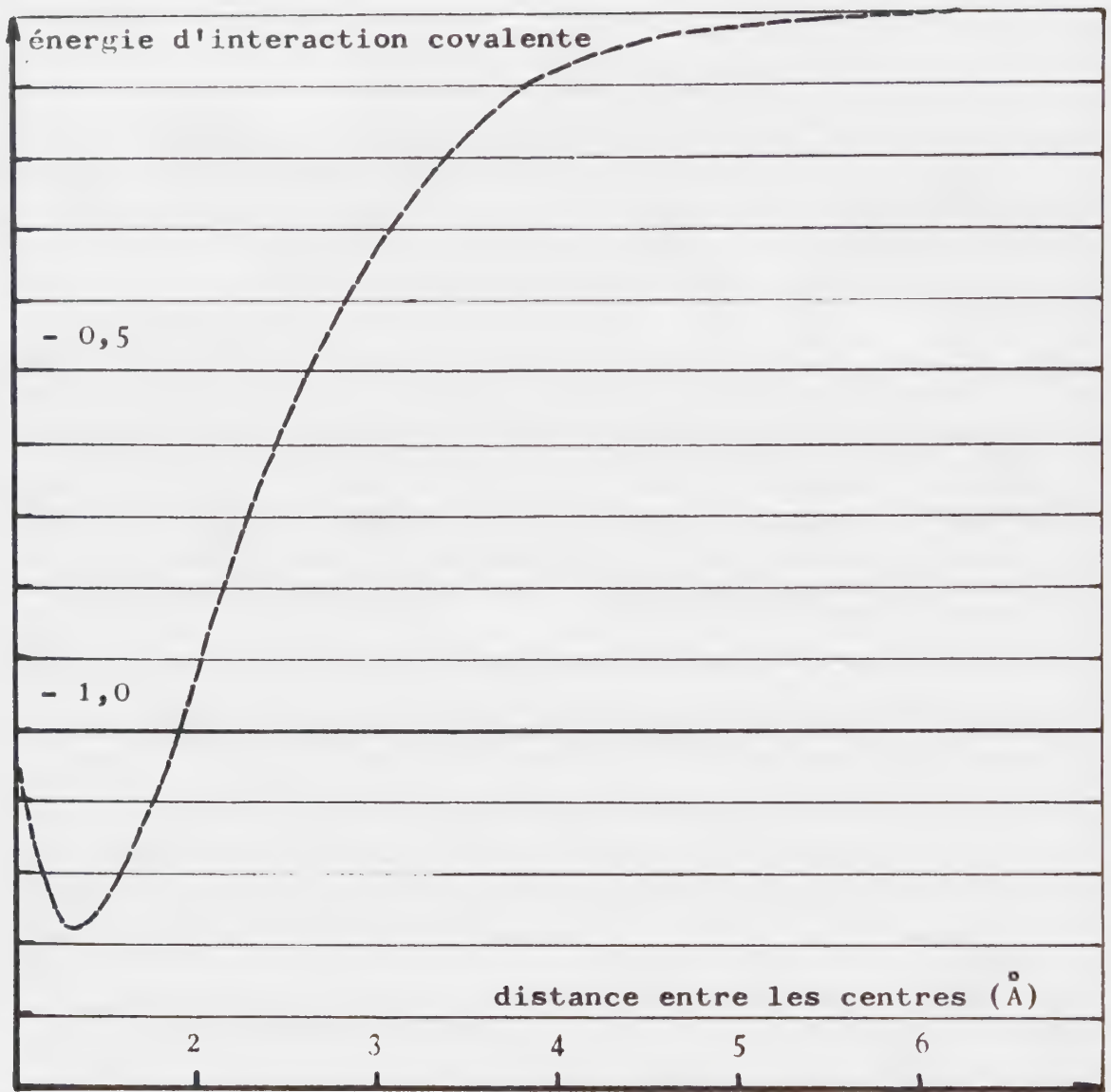


FIGURE 18 : Abaissement d'énergie due à l'interaction covalente pour une molécule  $H_2$  plongée dans un milieu de même constante diélectrique que le  $Mg F_2$  (d'après HIRAI et MATSUYAMA).

Un centre F venant de l'extérieur et diffusant vers le F central pour former un centre M aura à franchir un certain nombre de barrières.

Pour les cols d'énergie proches du centre, l'interaction est assimilable à celle se produisant dans une molécule d'hydrogène dans le vide, c'est-à-dire qu'elle est plus faible que pour les cols d'énergie un peu plus éloignés qui voient le F central dans un milieu diélectrique. La probabilité pour qu'un centre F se trouve dans le volume d'interaction sans pour cela obligatoirement former en quelques sauts un centre M peut de ce fait être assez élevée. Appelons "S" de telles associations.

Pour pouvoir considérer le problème de façon statistique, c'est-à-dire associer des taux aux formations et aux dissociations de M et de S, il faut ne traiter que des intervalles de temps grands devant une certaine échelle  $\tau$  déterminée par la vitesse de diffusion des centres F.

Pour les temps courts,  $t < \tau$ , les formations de nouvelles paires "S" à partir des F disséminés dans le cristal seront négligeables et on n'observera que les phénomènes de formation et de dissociation de M à partir des S déjà existants, phénomènes dont l'échelle de temps propre est plus petite du fait de l'existence de l'interaction covalente.

On a donc, pour représenter les réactions  $M \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} S$ , les équations :

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M + k_2 S$$

$$\frac{dS}{dt} = k_1 M - k_2 S$$

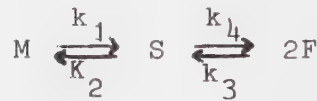
soit

$$M = M_o + \frac{k_2 S_o - k_1 M_o}{k_1 + k_2} (1 - \exp - (k_1 + k_2)t)$$

$$S = S_o + \frac{k_2 S_o - k_1 M_o}{k_1 + k_2} (1 - \exp - (k_1 + k_2)t)$$

ou S, M et F représentent les concentrations en centres du même nom,  $k_1$  et  $k_2$  sont les probabilités par unité de temps (ou taux) de dissociation d'un M et de formation d'un M à partir d'une paire déjà en interaction proche.

Pour les temps  $t$  plus longs,  $t > \tau$ , on a :



avec :

- $k_1$ , taux de dissociation d'un M, a la même valeur que précédemment ;
- $K_2$ , taux de formation d'un M, est différent de  $k_2$  car il faut tenir compte du temps nécessaire à la diffusion du F dans le volume d'interaction du F central, et on a vu que certaines des positions sont assez stables ;
- $k_3$ , taux de formation d'un S, les F étant supposés uniformément distribués dans le cristal ;
- $k_4$ , taux de dissociation d'un S.

On constate expérimentalement que  $F$  est peu différent de  $F_0$ , aussi pour simplifier l'écriture, négligerons-nous les variations de cette quantité.

Dans un premier temps, nous ne considérerons pas les dissociations de  $S$ , c'est-à-dire que  $k_4$  est supposé petit.

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M + K_2 S$$

$$\frac{dS}{dt} = k_1 M - K_2 S + k_3 F_0^2$$

avec, comme valeurs initiales  $M'_0$  et  $S'_0$  qui ne sont pas très différents de  $M(t = \infty)$  et  $S(t = \infty)$  pour les fonctions définies pour  $t < \tau$ .

La solution est :

$$M = M'_0 + \frac{K_2 k_3 F_0^2}{k_1 + K_2} t + \frac{m}{k_1 + K_2} (1 - \exp - (k_1 + K_2)t)$$

$$\text{avec } m = -k_1 M'_0 + K_2 S'_0 - \frac{K_2 k_3 F_0^2}{k_1 + K_2}$$

$F_0$  étant grand,  $m$  est négatif.

Pour les temps plus longs encore, on ne peut plus négliger les dissociations de  $S$  même si  $k_4$  est petit, c'est-à-dire que le terme linéaire obtenu dans l'expression de  $M$  n'est que le premier du développement d'une exponentielle se saturant ultérieurement.

Pour les  $t$  très grands, on tend vers :

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 M + K_2 S = 0$$

$$\frac{dS}{dt} = k_1 M - K_2 S + k_3 F^2 - k_4 S = 0$$

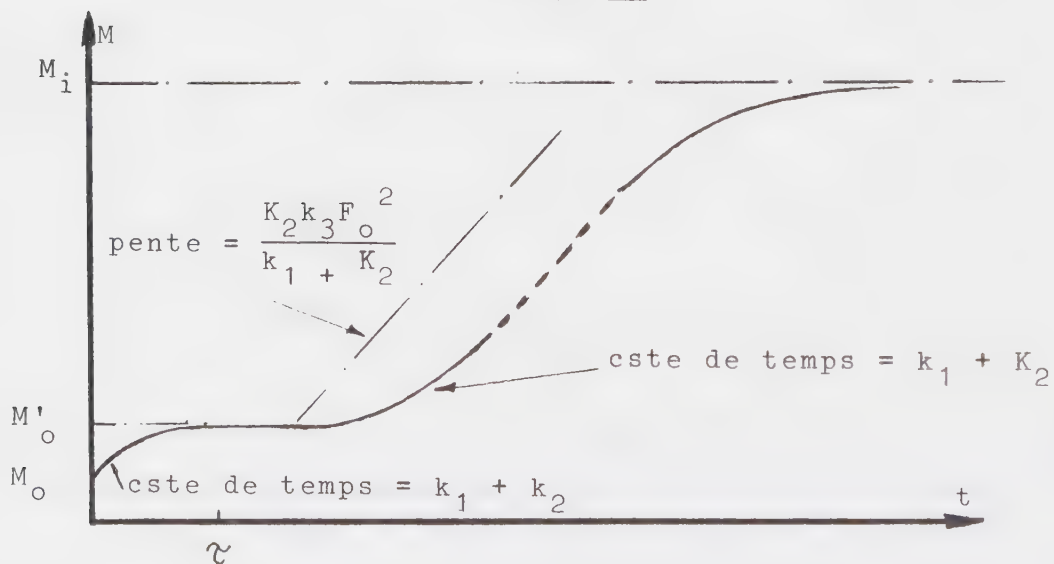
$$\frac{dF}{dt} = -2k_3 F^2 - 2k_4 S = 0$$

$$\text{avec } 2M + 2S + F = \text{cste} = C_0$$

La valeur à saturation  $M_i$  est donc solution de l'équation :

$$4 \left( 1 + \frac{k_1}{K_2} \right)^2 M^2 - \left( \frac{k_3 k_1}{k_4 K_2} + 2C_0 \left( 1 + \frac{k_1}{K_2} \right) \right) M + C_0^2 = 0$$

Schéma 1



En supposant  $M_0 \neq 0$ ,  $S_0 \neq 0$ , ce qui est certainement le cas des échantillons irradiés, vieillis puis ré-irradiés dont le comportement est décrit au paragraphe 1, on obtient une

évolution du nombre de centres M en fonction du temps qui peut être représentée par le schéma 1, et qui reproduit assez bien ce qui a été observé expérimentalement. On peut noter également qu'en ne connaissant pas  $S_0$ , non mesurable par transmission optique, on ne doit pas s'étonner de ne pas trouver de loi simple concernant le palier, mais que, par contre, la constante de temps associée ne dépend pas de l'échantillon.

L'introduction des S permet d'interpréter le comportement du  $MgF_2$  lors de maintiens aux températures supérieures à 20°C, lorsque les centres M à 3700 Å peuvent être considérés comme seuls non négligeables. La dérive de la position du pic F lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation U.V. intense pourrait éventuellement leur être imputée, puisque les deux centres F participant au S s'influencent mutuellement sans pour autant former encore un centre M.

### 3 - 4 Simulation du cheminement d'un F dans le $MgF_2$

L'hypothèse que deux F peuvent rester en interaction un temps non négligeable avant de former un centre M a donc été formulée. Elle s'appuie sur l'allure de la courbe de croissance des bandes M à température constante et sur l'observation de la complexité de la bande d'absorption due aux centres F.

Une vérification expérimentale plus convaincante pourrait être apportée par des mesures de résonance paramagnétique électronique. Nous n'avons pas les moyens nécessaires

aussi avons nous reproduit par simulation sur ordinateur le cheminement d'un centre F libre autour d'un centre F fixé, en tenant compte des interactions se produisant entre eux.

Des données importantes, les énergies de migration des centres F en particulier, n'étant pas disponibles, les résultats d'un tel calcul ne sauraient être qu'indicatifs.

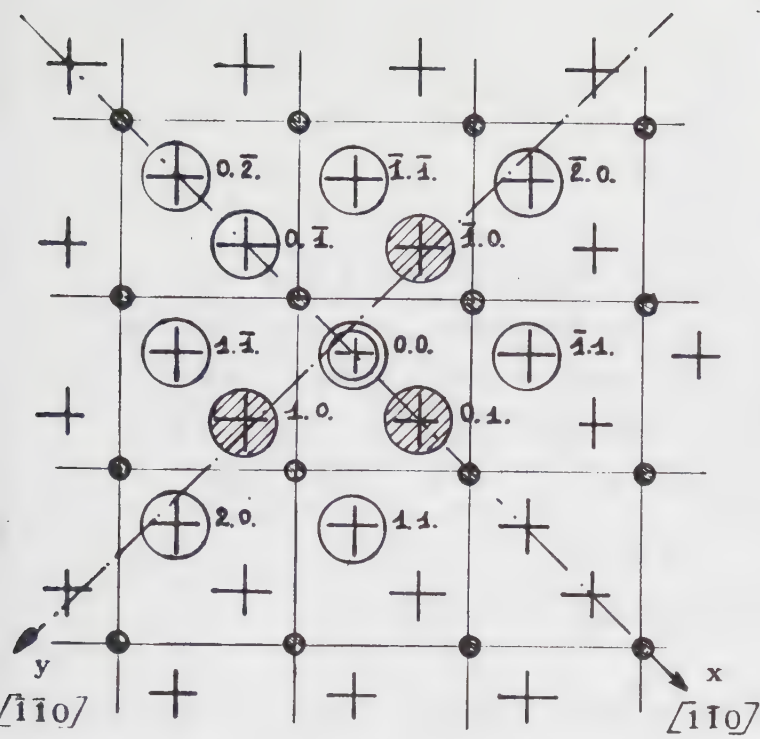
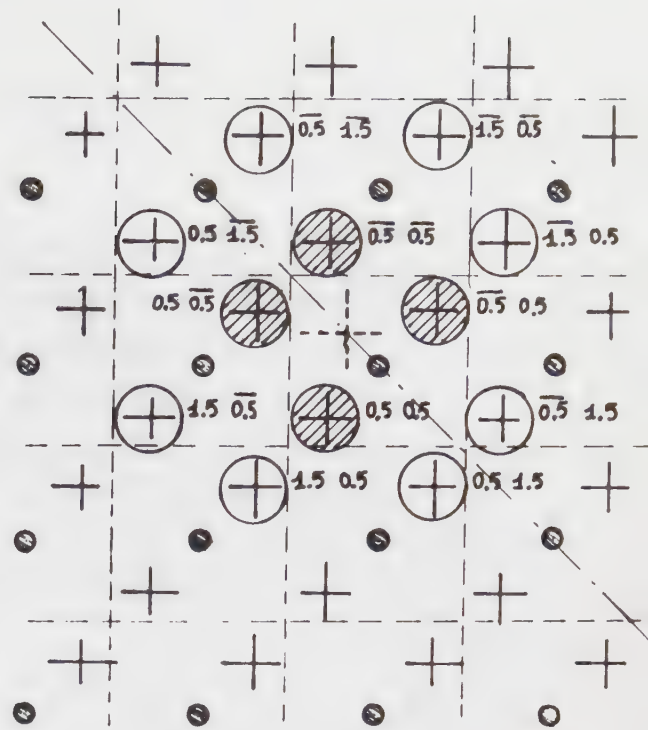
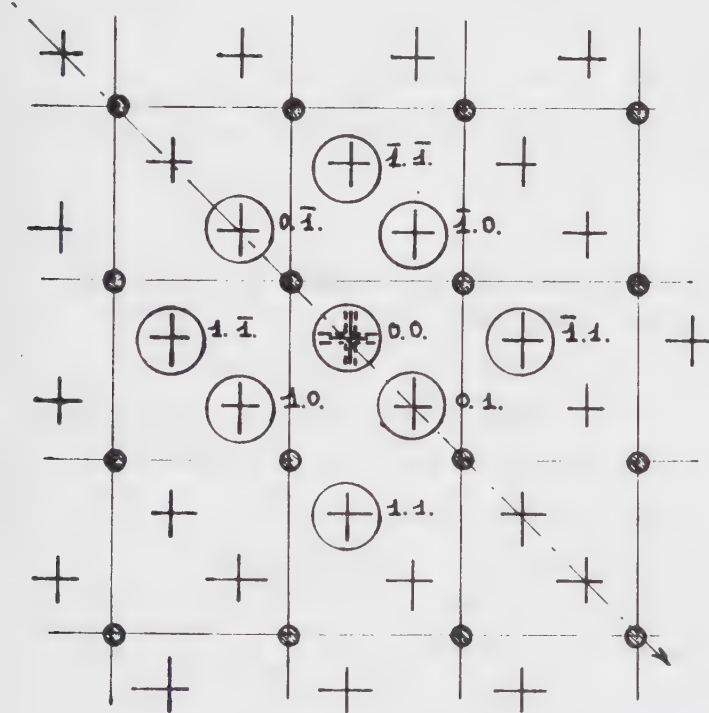
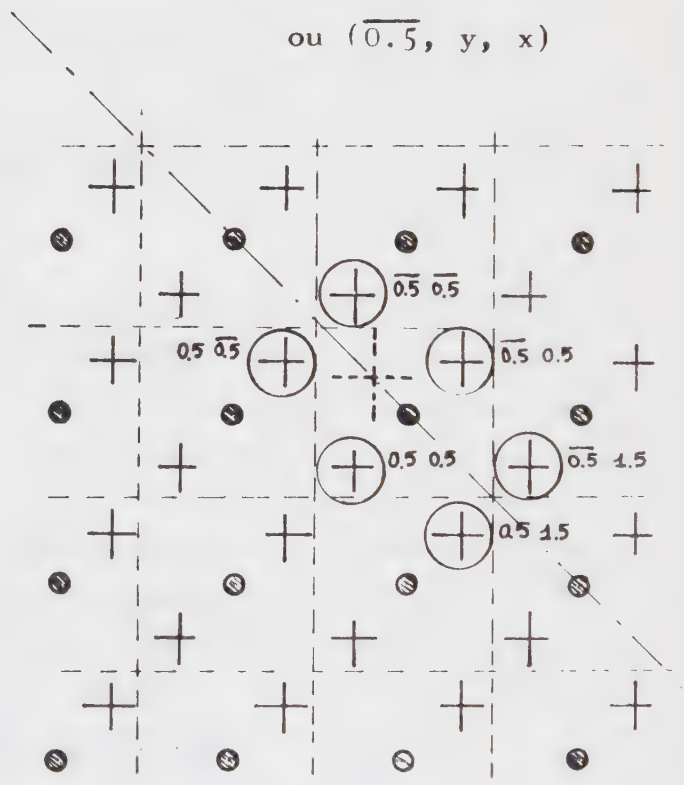
### 3-4-1 Description du cristal

Dans ce qui suit on distinguera entre les sites qui sont les emplacements des ions fluor dans le cristal parfait, et les F (ou centres F) qui sont susceptibles de les occuper.

On peut composer le cristal en superposant une série de plans perpendiculaires à l'axe C (que nous choisirons comme axe z), chacun se déduisant du précédent par une translation (  $a/2, a/2, c/2$  ) par rapport aux axes cristallographiques (  $a, a', c$  ) et une rotation de  $\Pi/2$  autour de c. La figure 19 montre l'exemple de 4 plans adjacents.

Tous les sites fluor sont équivalents. Supposons que l'un d'eux est particularisé parce qu'il est occupé par un F fixe. Il est marqué par un double encerclement sur la figure 19 et pris comme origine des abscisses. Les directions cristallographiques  $[1 \bar{1} 0]$  et  $[\bar{1} \bar{1} 0]$  sont alors choisies comme axes x et y.

Les sites sont alors repérés par les coordonnées (y,x) où x (respectivement y) = 1, 2, 3 ... indique que le site considéré est 1er, 2ème, 3ème ... voisin du F central dans la direction x (respectivement y).

Plan des sites  $(0, y, x)$ Plan des sites  $(0.5, y, x)$   
ou  $(\overline{0.5}, y, x)$ Plan des sites  $(1, y, x)$   
ou  $(\overline{1}, y, x)$ Plan des sites  $(1.5, y, x)$   
ou  $(\overline{1.5}, y, x)$ FIGURE 19 : Représentation de l'ensemble des sites sous l'influence de l'attraction covalente exercée par le centre F placé au site  $(0, 0, 0)$ .

La figure 19 montre le repérage des sites situés à proximité du F central. On constate que, bien qu'ils ne se situent pas exactement sur l'axe y et ses parallèles, il n'y a pas d'ambiguïté dans la dénomination. Ce repérage est étendu, par des valeurs demi-entières des indices, aux plans décalés de (  $a/2$ ,  $a/2$ ,  $c/2$  ).

Un site a 11 plus proches voisins.

Sur la figure 19 ceux du F central sont représentés en grisé. On en voit 3 en 19a et 8 ( $4 + 4$ , car la figure est symétrique en z) en 19b.

L'association de deux sites en plus proches voisins forme un centre M.

Deux autres sites, situés à  $\pm c$  sont également très près.

Un centre F qui diffuse a donc, à chaque saut qu'il fait, 13 possibilités de choix d'un site d'arrivée.

Ces 13 possibilités sont réparties dans 14 directions.

- 2 suivant y
- 4 vers le plan  $+ c/2$
- 4 vers le plan  $- c/2$
- 1 vers le plan  $+ c$
- 1 vers le plan  $- c$

Elles correspondent à 4 sauts de nature différente, c'est-à-dire à 4 énergies d'activation de migration différentes :

- E1 suivant la direction permise de x pour les plans  $z = nc$
- E2 suivant y pour les plans  $z = nc$
- (pour les plans  $z = nc + \frac{1}{2}$ , c'est l'inverse)
- E3 pour les sauts  $z \rightarrow z \pm c/2$
- E4 pour les sauts  $z \rightarrow z \pm c$

### 3-4-2 Influence de l'interaction covalente

A partir de la description détaillée au paragraphe 3-4-1 on peut calculer la distance au F central de tous les sites et de tous les cols d'énergie pour les sauts de sites à sites qui se trouvent dans un rayon de  $5,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  qui est la portée de l'interaction covalente.

A partir de ces distances et de la figure 18 on détermine la variation de chaque barrière pour les sites assez éloignés du F central pour être considérés comme étant en milieu diélectrique.

Pour les sites plus proches voisins et les sauts correspondants situés à une distance du centre inférieure à  $3 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ , l'équivalent de la figure 18 pour le vide est employé.

### 3-4-3 Déroulement du calcul

Connaissant E1, E2, E3 et E4, ainsi que la variation due à l'attraction covalente avec le F central de la barrière séparant le site I du site J,  $\Delta E(I, J)$ , on peut calculer pour

chaque I la probabilité de saut vers l'un quelconque des J voisins et le temps passé en I, qui est inversement proportionnel à la somme des probabilités de saut.

Dans ces conditions, le cheminement d'un centre F libre dans la zone d'un F central supposé fixe peut être simulé sur ordinateur par méthode de Monte-Carlo.

Le site de départ est choisi à la périphérie de la zone en supposant que la distribution des F est homogène à l'extérieur de cette zone. La probabilité d'accès à un site de la zone est alors proportionnelle à :

$$\frac{i = 4}{\sum_{i=1}^4 N_i \exp - E_i/kT}$$

où  $N_i$  représente le nombre de sauts de nature 1, 2, 3 ou 4 qu'un F l'occupant peut faire vers des sites n'appartenant pas à la zone et  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$  sont les énergies d'activation associées à chacun des sauts.

Ce calcul permet d'obtenir le rapport entre le temps total passé par un F en interaction avec le F central et celui passé dans chacun des sites M. Les coefficients  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  définis au paragraphe 3 - 3 pourraient également être obtenus, ainsi que la variation des proportions entre les différents M avec la température.

En fait, l'exploitation complète des ressources du programme s'est avérée impossible du fait qu'on ne connaît pas  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$  dans le  $MgF_2$ . La valeur moyenne est d'ailleurs sans importance, les proportions n'étant affectées que par les différences de ces énergies entre elles. La plus grande de ces différences a été évaluée par A.M. Stoneham (communication privée) comme étant, au plus, de 0,5 eV, ce qui est déjà énorme comme inconnue pour un bon déroulement du calcul.

#### 3-4-4 Quelques résultats, conclusions

Les expériences qui ont été faites en suivant la variation des bandes M lors d'une élévation brutale de température montrent une diminution de ces bandes à laquelle on peut associer des énergies d'activation de 0,12 eV pour les centres M à 4000 Å et de 0,19 eV pour ceux à 3700 Å, soit une différence de 0,07 eV.

Cette disparition est due à un saut d'un des F constituant le M vers un site voisin qui n'est pas un site M puisque des ré-orientations ne sont pas observées.

Compte tenu des variations d'énergie due à l'attraction covalente, les sauts les plus probables vérifiant ces conditions sont, pour les deux sortes de M considérés, des sauts de type 3 (vers la côte  $\pm c/2$ ).

Pour le F placé au site M (3700 Å) l'abaissement d'énergie au site est de 0,29 eV, celui au col du saut le plus probable de 0,27 eV, donc la variation due à l'attraction covalente est de + 0,02 eV.

Pour le F placé au site M ( $4000 \text{ \AA}$ ) l'abaissement d'énergie au site est de  $0,10 \text{ eV}$ , celui au col du saut le plus probable de  $0,14 \text{ eV}$ , donc la variation due à l'attraction covalente est de  $- 0,04 \text{ eV}$ .

La différence entre les énergies d'activation des sauts de dissociation des centres à  $3700 \text{ \AA}$  et  $4000 \text{ \AA}$  est donc de  $0,06 \text{ eV}$ . Cette valeur est très proche des  $0,07 \text{ eV}$  trouvés expérimentalement.

Le calcul permettant de simuler la progression d'un centre F dans la zone d'attraction d'un autre centre F a été fait avec différentes énergies d'activation associées aux quatre sortes de sauts possibles dans un réseau parfait. Les proportions entre centres M à  $3700 \text{ \AA}$  et centres M à  $4000 \text{ \AA}$  dépendent beaucoup des valeurs choisies quoique, ce qui est conforme aux observations, la probabilité d'occupation d'un site M ( $4000 \text{ \AA}$ ) soit la plupart du temps inférieure à celle d'un site M ( $3700 \text{ \AA}$ ). La probabilité d'occupation des sites  $M(D_{2h})$  est généralement négligeable. L'influence de la température dépend également trop des énergies pour que les résultats soient concluants.

Par contre, dans la gamme explorée (différences entre les énergies de  $0 \text{ eV}$ ,  $+ 0,1 \text{ eV}$  et  $- 0,1 \text{ eV}$ ) la probabilité de présence d'un centre F dans un site M varie entre 30 et 70% de celle dans la zone d'interaction, c'est-à-dire qu'il existe un nombre de centres F qui ne sont pas sous forme de M, mais liés cependant par interaction covalente, compris entre 230% et 40% du nombre total de centres M.

L'explication suggérée en 3 - 3 pour interpréter l'évolution des bandes M lors de maintien en température est donc plausible.

REFERENCES

1. A.D. BROTHERS, D.W. LYNCH - Phys. Rev. 174-3, 958 (1968)
2. Y. FARGE, M. LAMBERT, R. SMOLUCHOWSKI - Sol. Stat. Comm. 4, 333 (1966)
3. HIRAI, MATSUYAMA - Jour. Phys. Soc. Jap. 28-5, 1240 (1970)
4. H. RABIN - Jour. Phys. Soc. Jap. 18, Sup. III, 334 (1963)
5. Y. FARGE, M. LAMBERT, R. SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 159-3, 700 (1968)
6. Y. FARGE et al. - Jour. Phys. Colloque C4, Sup. 8-9-28, C4, 154 (1967)
7. C.J. DELBECQ - Zeitschrift für Physik 171, 560 (1963)
8. J. NAHUM - Phys. Rev. 158-3, 814 (1967)
9. A. KOUVALIS - Phys. Rev. B2-2, 509 (1970)
10. R.A. ANDREWS, Y.W. KIM - Phys. Rev. 155-3, 1029 (1967)
11. F.N. ZAITOV, E.S. DUDAREV, V.I. SIDLYARENKO - Sov. Phys. Sol. Stat. 11-8 (1970)
12. A. KOSUKE, O. AKIZO - Jour. Phys. Soc. Jap. 21, 2197 (1966)
13. R.W. DREYFUS - Phys. Rev. B1-12, 4826 (1970)

IIIb

14. J. NAHUM, D.A. WIEGAND - Phys. Rev. 154-3, 817 (1967)
15. HIRAI - Jour. Phys. Soc. Jap. 20, 2090 (1965)
16. HIRAI, MATSUYAMA - Jour. Phys. Soc. Jap. 22, 1005 (1967)
17. HIRAI, MATSUYAMA - Jour. Phys. Soc. Jap. 22, 1506 (1967)
18. HIRAI, MATSUYAMA - Proceedings of the International Conference on Color Center - Reading, H 164 (1971)

## CHAPITRE IV

DEGRADATION PAR IRRADIATION :

LES PROCESSUS PRIMAIRES



## I N T R O D U C T I O N

---

La plupart des premières études sur les défauts dans les halogénures alcalins ont été faites sur des cristaux colorés additivement, c'est-à-dire chauffés dans la vapeur du métal. Le principal centre apparaissant alors a été identifié comme une lacune d'ion halogène associée à un électron, c'est le centre F.

La bande d'absorption due au centre F apparaît également lorsque les cristaux sont soumis à des irradiations par électrons, protons,  $\gamma$  ou même par des ultra-violets de longueur d'onde juste inférieure à la limite de transparence. La question de l'origine des lacunes ainsi formées s'est donc posée.

Les premiers mécanismes qui ont été proposés supposaient que les lacunes étaient pré-existantes et que l'irradiation ne faisait, en somme, que les révéler.

Les expériences de dilatométrie fine, de dispersion X et plus récemment l'observation directe au microscope électronique par Hobbs et al. (Ref. 1) ont montré que des interstitiels étaient également créés parallèlement à la formation des centres F. Les progrès en cristallogénèse ont permis de mettre en évidence la nécessité de faire intervenir un mécanisme intrinsèque, c'est-à-dire aboutissant à la formation de défauts à partir d'une excitation du réseau parfait.

Les défauts créés sont alors des paires de Frenkel anioniques et une controverse s'est élevée sur la nature des couples en présence juste après la formation : lacune (centre  $\alpha$  ou  $F^+$ ) et ion négatif interstitiel (centre I) ou lacune avec électron (centre F) et interstitiel neutre associé à un ion négatif du réseau (centre H).

Les irradiations à basses températures produisent un grand nombre de centres  $\alpha$  et l'idée que ceux-ci sont les défauts primaires, c'est-à-dire que les centres F ne sont qu'un produit secondaire dû à la capture d'un électron par un centre  $\alpha$ , est restée longtemps vraisemblable. L'autre hypothèse, à savoir que les centres F sont les défauts primaires n'est pas en contradiction avec ce fait expérimental car Lüty (Ref. 2) a calculé que le champ local induit par la proximité de l'interstitiel permettait l'évasion de l'électron du centre F dans la bande de conduction par effet tunnel. Les travaux de Swank et Brown (Ref. 3) et Euwema et Smoluchowski (Ref. 4) ont approfondi dans un sens favorable cette hypothèse.

Plus récemment, Ueta et son équipe (Ref. 5,6,7), en accord avec les résultats du groupe de Itoh (Ref. 8), ont montré à l'aide de faisceaux d'électrons pulsés de 20 ns que les défauts directement créés par l'irradiation sont des paires centre F - centre H.

Les questions posées par la formation de couples lacune-interstitiel sont :

- quelle est la nature de l'excitation initiale,
- comment s'effectue la séparation de la lacune et de l'interstitiel pour prévenir une recombinaison immédiate, les paires formées sont-elles libres ou liées,

- qu'advient-il des éléments du couple après création ?

Les deux premières questions concernent le phénomène primaire de la création de défauts, la dernière les phénomènes secondaires. Ces derniers ne sont pas négligeables dans un premier temps car il ne faut pas oublier que n'est vu que ce qui se trouve dans le cristal au moment de l'observation. La conclusion qu'on en tire sur le rendement du processus peut être lourdement entachée d'erreur si on ne tient pas compte des recombinaisons F-H possibles entre l'irradiation et la mesure. Les expériences de Ueta et al. (Ref. 5 à 7) ont montré qu'une décroissance rapide des bandes F et H par annihilation mutuelle se produit à 15°K avec des constantes de temps de l'ordre de quelques microsecondes dans KCl, KBr, KI et NaCl.

Ce chapitre est consacré aux mécanismes de formation de défauts, c'est-à-dire aux processus aboutissant à la création de paires lacune-interstitiel libres ou liées. Le comportement après création de ces paires, et plus particulièrement celui des interstitiels libres et de leur rôle dans la détermination de la cinétique de dégradation, sera traité ultérieurement.

Dans une première partie, l'historique des théories proposées sera brièvement retracé, aboutissant à souligner l'intérêt de l'étude de la cathodoluminescence intrinsèque.

Cet intérêt sera ensuite confirmé, dans le cas particulier du  $\text{MgF}_2$  par le fait que la quantité de mouvement des électrons employés pour l'irradiation n'a pas d'influence sur la dégradation ponctuelle, du moins pour des énergies comprises entre 0,5 et 2 MeV. Cette conclusion est, en effet, compatible avec un transfert d'énergie radiation-réseau se faisant par ionisation.

Après la description des conditions expérimentales, les résultats obtenus lors de l'étude de la luminescence sous irradiation à basses températures du fluorure de magnésium seront ensuite exposés.

# 1 - LES DIVERS MECANISMES PROPOSES POUR LA FORMATION DES DEFAUTS DANS LES HALOGENURES ALCALINS

## 1 - 1 Mécanismes non-intrinsèques

Les mécanismes non-intrinsèques, c'est-à-dire incluant des sources de lacunes n'appartenant pas au réseau parfait, furent les premiers proposés.

F. Seitz (Ref.9) a fait remarquer que le refroidissement rapide d'un cristal y provoque l'agglomération des lacunes d'origine thermodynamique en micro-vides. Son hypothèse était alors que, grâce aux pics thermiques dûs à l'irradiation, des lacunes isolées se créent par dispersion de ces micro-vides.

Le même auteur (Ref.10) avait antérieurement recherché la source des lacunes aux surfaces externes du cristal, aux joints de grains, ou aux dislocations.

Les impuretés, essentiellement celles qui ne sont pas en équilibre électrostatique comme  $\text{Ca}^{++}$  dans les halogénures alcalins, ont ainsi été proposées comme origine des défauts par Etzel et Allard (Ref. 11) suivis par de nombreux auteurs.

Parmi les mécanismes incluant des impuretés de façon plus subtile que par l'utilisation pure et simple des lacunes associées, on peut citer la conversion des centres U, toujours d'actualité (Ref. 12,13,14,15,16,17,18).

Lorsqu'un cristal contenant des atomes d'hydrogène en position substitutionnelle ou centres U - qui peuvent eux-mêmes être un produit de décomposition d'impuretés OH- reçoit de la lumière correspondant à la bande d'absorption U,

les atomes d'hydrogène sont excités et deviennent alors plus mobiles. Un processus d'expulsion et de diffusion peut alors avoir lieu, entraînant la création d'un centre F et d'un atome d'hydrogène en position interstitielle. Les diverses étapes se produisant ne sont, sans doute, pas sans analogie avec celles constituant le mécanisme de production de défauts dans un cristal parfait.

## 1 - 2 Les premiers mécanismes intrinsèques

Lorsque les théories faisant appel à des sources extrinsèques devinrent insuffisantes, la formation de paires lacune-interstitiel à partir du réseau parfait par chocs directs a été envisagée. Des photons de basses énergies, ne pouvant provoquer des photoélectrons assez rapides pour déplacer les ions du réseau, produisent cependant des défauts. Des modèles où l'ionisation de l'ion halogène est à l'origine de son déplacement sont donc indispensables.

Le premier de ces modèles fût proposé par Varley (Ref. 19,20,21) qui fût l'hypothèse qu'un ion halogène doublement ionisé, de ce fait positif, avait une durée de vie suffisante pour que les vibrations du réseau l'éjecte de sa position devenue instable. La double ionisation peut être produite soit par l'éjection simultanée de deux électrons de valence par une particule rapide, soit par deux ionisations successives, soit par l'émission Auger faisant suite à l'éjection d'un électron des couches profondes (Ref. 22). Howard et Smoluchowski (Ref. 23), en assimilant la durée de vie de l'état doublement excité au temps nécessaire pour capturer un photoélectron, estiment que ce processus n'est pas improbable. Dexter (Ref. 24), en raisonnant en termes de répulsion électrostatique, conclut qu'il est impossible. CC Klick (Ref. 25)

en tenant compte des objections de Dexter, a proposé un modèle différent partant également d'une double ionisation. On peut le résumer en quatre étapes.

- Une double ionisation produit un ion halogène positif.
- Il y a transfert d'un électron d'un halogène négatif à l'halogène positif, donnant deux neutres voisins.
- Les deux neutres s'associent sous la forme d'une molécule qui, étant de petite taille, diffuse en laissant une lacune.
- Un électron se combine à la lacune et un autre avec la molécule, formant ainsi un centre F et un centre H.

Dans le modèle de Klick comme dans celui de Varley la séparation entre la lacune et l'interstitiel se produit sous forme de diffusion thermique. Smoluchowski (Ref. 26), en considérant l'interaction radiation-réseau comme un dépôt très localisé de chaleur, montre que l'élévation de température ainsi obtenue est insuffisante pour activer cette diffusion et qu'il convient de trouver d'autres mécanismes.

Howard, Vosko et Smoluchowski (Ref. 27) ont proposé un modèle dans lequel la double ionisation initiale produit une configuration "quasi moléculaire" du type  $X^+ X^-$  (où X représente l'halogène). La désexcitation subséquente donne deux atomes halogènes neutres animés d'une vitesse de déplacement dans la direction  $[110]$ . Une série de collisions de remplacement, analysée par Gibson, Golaud, Milgram et Vineyard (Ref. 28) a alors lieu et aboutit à la formation d'un interstitiel.

Une variante de ce modèle, proposée par Williams (Ref. 29), s'appuie sur la remarque que les produits les plus probables de cette réaction ne sont pas deux atomes halogènes neutres mais deux molécules halogènes négatives. Cependant l'énergie cinétique qui est alors obtenue est beaucoup plus faible et peut être considérée comme insuffisante.

Tous ces modèles se caractérisent par le fait que le transfert d'énergie entre la radiation et le réseau se fait par double ionisation.

Cet évènement étant peu probable (Ref. 30) rend difficilement compte des rendements de production de défauts très élevés qui sont observés, surtout si on tient compte des paires créées au moment de l'irradiation et se recombinant immédiatement.

En modifiant une idée de Balarin (Ref. 31), à savoir que le déplacement d'un ion peut être produit par le recul lors de l'émission d'un photo-électron, Pooley (Ref. 32,33,34, 35) a défriché une voie nouvelle en décrivant (à peu près simultanément avec Hersh (Ref. 36) d'ailleurs) un mécanisme dans lequel l'excitation est une ionisation simple.

### 1 - 3 Le modèle de Pooley (1966)

On peut, grossièrement, représenter un halogénure alcalin typique par le schéma (a). Lorsqu'un trou est formé dans la bande de valence (schéma (b)) il se produit une répartition qui associe deux ions voisins (c), chacun de charge  $-e/2$ . C'est un centre  $V_K$ , ou trou auto-piégé par distorsion Jahn Teller, analogue à une molécule  $X_2^-$  où X représente l'halogène.

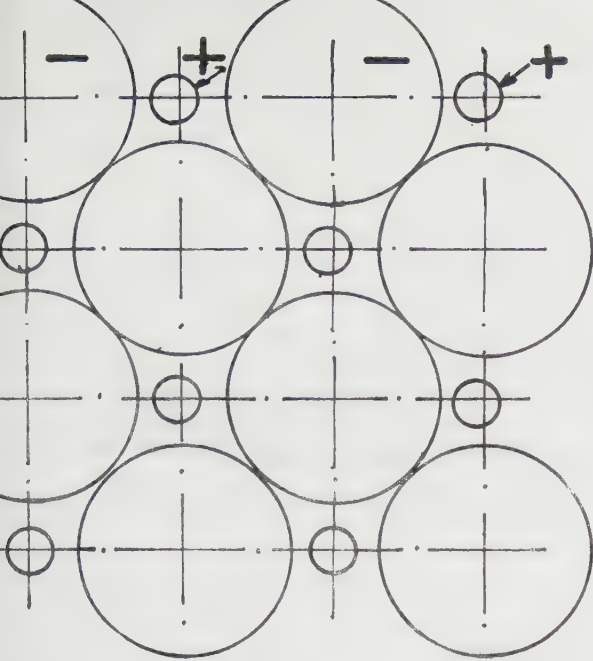


Schéma (a)

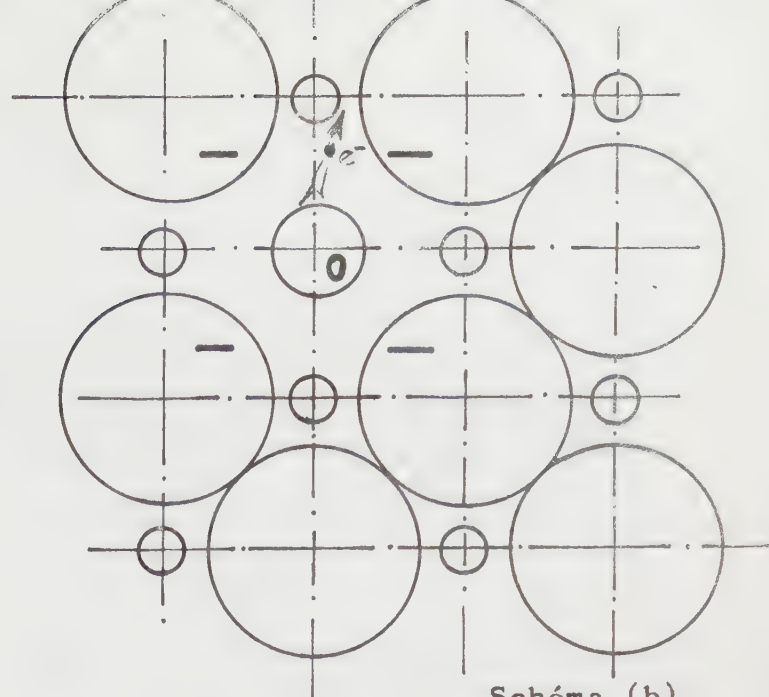
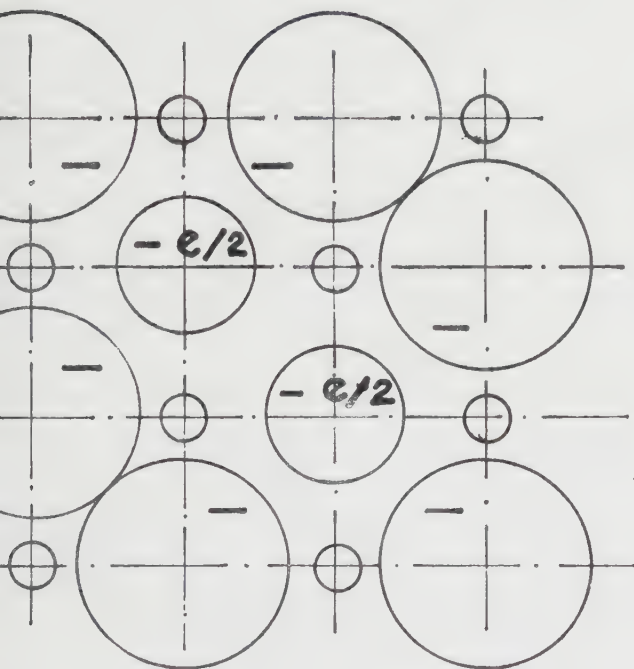


Schéma (b)



Schema (c)

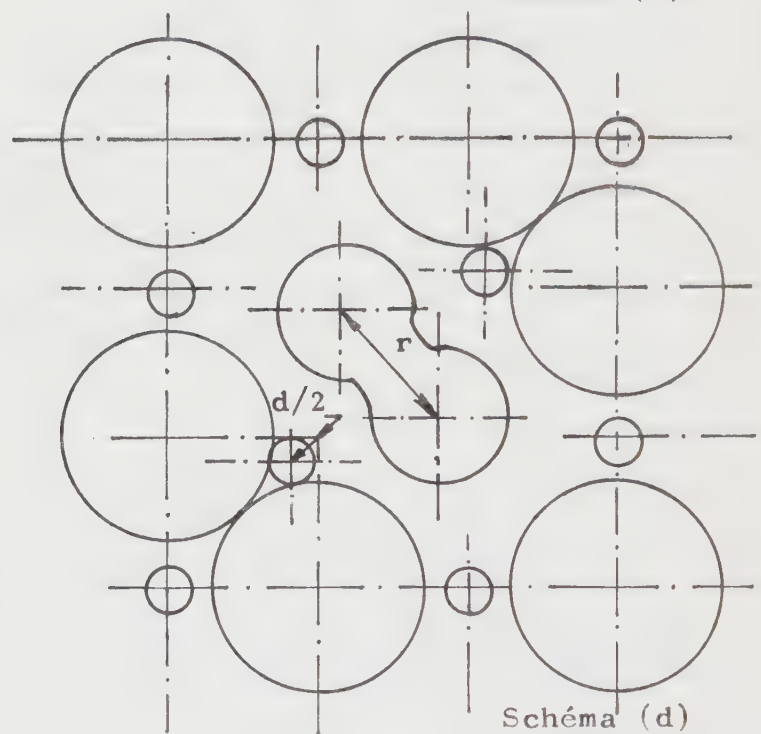


Schéma (d)

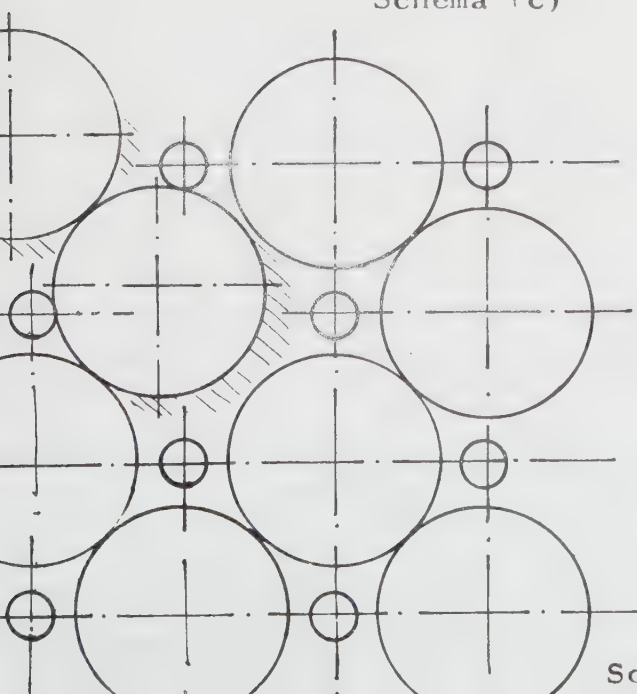


Schéma (e)

- (a) : exemple de réseau d'halogénure alcalin cubique.
- (b) : la radiation a ionisé l'un des ions halogènes, devenu alors neutre.
- (c) : (les charges se répartissent, le
- (d) : (réseau se déforme par effet Jahn-Teller, il y a formation d'un centre  $V_K$
- (e) : le centre  $V_K$  s'est recombinaé avec un électron, le réseau parfait est reconstitué, l'un des ions amorce une séquence de collisions.

La formation de cet ensemble s'accompagne de déplacements des ions. Pooley a appelé  $r$  l'écartement des ions négatifs et  $d(r)$  la relaxation des charges positives les plus voisines ( $d$ ). Il a montré que les déplacements des autres ions sont négligeables.

Le modèle que Pooley a proposé, est fondé sur le fait que les transitions de l'état centre  $V_K + \text{électron}$  (analogue à une molécule  $X_2^{--}$ ) à l'état fondamental du réseau peuvent, avec une faible énergie d'activation, se produire de façon a-radiative avec un moment orienté selon la direction  $[110]$ . Lorsque l'énergie ainsi communiquée aux ions n'est pas répartie de façon uniforme, l'ion ayant le plus de vitesse peut amorcer une série de collisions dans la direction  $[110]$  et provoquer la formation d'un interstitiel quelques distances interatomiques plus loin.

Pooley a donc étudié d'une part la probabilité pour que les transitions se fassent de façon a-radiative pour plusieurs halogénures alcalins et en fonction de la température (Ref. 34), d'autre part la séquence de collisions aboutissant à la formation de l'interstitiel (Ref. 35).

La méthode utilisée pour calculer la probabilité de transition a-radiative de l'état excité au fondamental est celle employée par Huang et Rhys (Ref. 37) pour étudier les centres F. Les points essentiels sont résumés ci-après.

- Les transitions de l'état initial à l'état final se produisent du fait de l'interaction entre l'électron et la polarisation électrique associée aux vibrations du réseau.

- Les modes longitudinaux de l'approximation "continuum" sont utilisés pour le calcul de cette interaction.

- On suppose que la durée de vie de l'état initial est grande devant le temps de relaxation phonon-phonon, donc que les modes localisés sont négligeables. Une coordonnée normale  $q_K$  est associée à la séparation  $r$  des deux ions. Les termes anharmoniques étant négligés, les effets multi-phonons ne sont pas pris en compte.

Pooley a appliqué ce calcul à quatre halogénures alcalins KCl, KBr, KI et NaCl. Parmi ces quatre, deux (KCl et KBr) se colorent assez difficilement et KI pratiquement pas. A des températures plus élevées les quatre corps se colorent à peu près au même taux. Aucun des mécanismes proposés antérieurement ne pouvait expliquer ce phénomène alors que les calculs de Pooley montrent qu'il ne fait que refléter l'évolution avec la température des probabilités de recombinaison a-radiative des excitons dans les corps considérés. En particulier, l'anti-correlation entre la variation du taux de production des centres F et celle de la luminescence avec la température dans KI est excellente.

Après avoir étudié le transfert d'énergie à un des ions, Pooley a analysé les déplacements qui en résultent dans la direction  $[110]$ . Les potentiels répulsifs ont été choisis de Born -Mayer -Verwey entre ions positifs et négatifs. Un terme d'amortissement du mouvement, d'amplitude arbitraire, a été introduit, ainsi que des interactions coulombiennes entre les ions de la direction  $[110]$ , sous la forme d'un potentiel

$$V_i = e_{\text{eff}}^2 \left( \frac{1}{x_i - x_{i-1}} + \frac{1}{x_{i+1} - x_i} + \frac{1}{\epsilon} \sum_{n=2}^4 \left( \frac{1}{x_i - x_{i-n}} + \frac{1}{x_{i+n} - x_i} \right) \right)$$

où  $x_i$  représente la position des ions

$\epsilon$  la constante diélectrique

$e_{\text{eff}}$  la charge effective des ions.

La séquence de collisions a alors été simulée en calculant la position des ions de la file en fonction du temps, avec les valeurs  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_0$  ou 1 pour  $\epsilon$  et 1,0, 0,5, 0,3 ou 0 pour  $e_{\text{eff}}^2/e$ .

Pooley arrive à la conclusion que dans la plupart des halogénures alcalins (sauf LiBr, LiI et NaI, ce qui est confirmé par l'expérience) l'énergie rendue disponible par la recombinaison a-radiative de l'exciton est suffisante pour que la séquence de collisions aboutisse à la formation d'un interstitiel et d'une lacune séparés par plusieurs distances interatomiques.

D'autre part, pour certaines valeurs du potentiel coulombien (donc pour certaines valeurs attribuées à la charge effective  $e_{\text{eff}}$  des ions) la lacune n'est pas créée au point de départ de la séquence qui est le lieu de la recombinaison, mais quelques distances interatomiques plus loin.

#### 1 - 4 Développements ultérieurs

Le modèle de Pooley donne prise à plusieurs critiques. On peut citer les trois essentielles.

- Dans le mécanisme proposé, les centres formés sont un centre  $\alpha$  (lacune simple) et un ion interstitiel ou centre I, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux récents du groupe de Ueta (Ref. 5 à 7).

Smoluchowski, Lazareth, Hatcher et Dienes (Ref. 38) ont montré que la formation d'une paire F-H lors de la recombinaison et de la séquence de collision qui s'ensuit est possible du point de vue de l'énergie mise en jeu.

- Toujours depuis les travaux du groupe de Ueta, on sait que le temps de formation des centres F est plus petit que le temps de vie de l'état singulet et de l'état triplet de l'exciton. Il s'ensuit que le processus conduisant à la formation de la paire F-H ne peut être la recombinaison partant de l'un de ceux-ci comme état initial.

- Enfin, la troisième objection concerne la description de la séquence de collisions le long de la ligne  $[110]$  qui a été faite avec des hypothèses très simplificatrices et dont les résultats dépendent beaucoup de la valeur des constantes arbitraires et de la forme des potentiels introduits.

Itoh et Saidoh (Ref. 39, 40, 41) ont étudié cette séquence de façon expérimentale.

Dans du KBr dopé au sodium, la proportion de centres  $H_a$  (c'est-à-dire d'interstitiels H voisins d'une impureté, ici d'un ion  $Na^+$ ) par rapport aux centres H vrais, a été mesurée pour différentes concentrations en sodium. En faisant l'hypothèse que les  $H_a$  sont produits lorsque une séquence de collision a lieu en deçà d'une certaine distance d'un ion  $Na^+$ , les auteurs définissent un volume d'interaction proportionnel à la longueur  $l$  de la séquence de collision. Ils trouvent alors une variation de cette longueur de la forme :

$$l = l_0 + l_1 \exp - E/kT$$

où  $l_0$  est la longueur à la température de l'hélium liquide,

qui correspond à l'énergie libérée par la recombinaison excitonique et est d'environ 7 distances interatomiques.

T est la température,

$l_1$  déterminée à partir du diagramme ( $\log L$ ,  $1/T$ ) est égale à  $1,4 \cdot 10^3$  distances interatomiques,

E, énergie d'activation associée, est de 0,025 eV, c'est-à-dire plus faible que l'énergie d'activation thermique du centre H.

Itoh et Saidoh concluent que l'élément en mouvement n'est pas le centre H dans l'état fondamental mais dans l'état excité  $T_g$ . Ces auteurs n'écartent pas la possibilité de l'efficacité d'un mécanisme de Pooley pur pour des ions de grand rayon comme dans KI.

D'autre part, si l'anti-correlation existant entre la luminescence due à la recombinaison et la création de centres F a effectivement été observée dans beaucoup d'halogénures alcalins, essentiellement dans les iodures, elle n'apparaît pas clairement dans KCl (Ref. 42) où une diminution d'environ trois ordres de grandeur de l'émission entre 4°K et 80°K ne s'accompagne pas de l'augmentation prévisible du taux de création, ni dans KBr (Ref. 43). L'anti-correlation est alors, peut être, existante mais simplement masquée par des effets secondaires liés au comportement de l'interstitiel.

A l'heure actuelle donc, le schéma décrit par Pooley reste assez satisfaisant grossièrement - peut-être même complètement pour les iodures - mais le détail des événements et en particulier les différents électroniques concernés, est mal compris.

En résumé, on peut dire que les points dont on est à peu près convaincu, sont :

- que le point de départ du mécanisme de création de défauts est la production, par simple ionisation, de trous dans la bande de valence des halogénures alcalins ;

- que ces trous sont auto-piégés avec une configuration du type  $X_2^-$  (où X représente l'halogène) orientée dans la direction  $[110]$  et appelée centre  $V_K$  ;

- que la recombinaison d'un centre  $V_K$  avec un électron se fait en passant par des états excitoniques ;

- que lorsque cette recombinaison se fait de façon a-radiative, mais sans impliquer les états excités singulet et triplet de l'exciton, une partie de l'énergie est cédée, sous forme d'énergie cinétique associée à un mouvement dans la direction  $[110]$ , à un ion  $X^-$  ;

- que ce mouvement (d'un atome ? d'un ion ? d'une quasi molécule ?) se traduit par la formation d'une lacune associée à un électron (centre F) et de l'interstitiel complémentaire (centre H) ;

- qu'on observe souvent, et conformément aux prévisions de Pooley, une anti-corrélation entre la luminescence due à la recombinaison radiative et la production de centres F due à la recombinaison a-radiative des centres  $V_K$  et des électrons ;

- que la distance obtenue entre F et H à la fin de la séquence de collisions comprend un terme constant avec la température et un terme auquel est associée une énergie d'activation inférieure à l'énergie de diffusion du centre H. Cette dernière

proposition est une transcription directe des résultats de Itoh et Saidoh qui n'ont pas étudié une grande variété de corps. De la distance séparant le F et le H dépend la stabilité de la paire.

Ces points ont été établis par des travaux sur les halogénures alcalins. Il n'est pas exclu que pour certains corps particuliers, comme les iodures, les processus soient plus ou moins différents. Il se peut également que dans des corps où les phénomènes paraissent très proches comme dans les halogénures alcalino-terreux ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , etc...), des mécanismes incluant des doubles ionisations ou des chocs directs puissent être effectifs.

Dans le domaine de la création de défauts par irradiation où les choses restent encore assez flous, l'étude des halogénures alcalino-terreux, corps à la fois voisins et différents des halogénures alcalins, peut fournir de fructueux points de comparaison.

## 2 - CAS DU $\text{MgF}_2$ , INFLUENCE DE L'ENERGIE DES ELECTRONS INCIDENTS

### 2 - 1 Généralités

Les radiations ionisantes provoquent également l'apparition d'importantes bandes d'absorption dans le  $\text{MgF}_2$ , ainsi que l'ont mis en évidence Hills et Mc Bride (Ref. 44) et Duncanson et Stevenson (Ref. 45). Les principaux défauts ainsi créés ont été identifiés comme des centres F par Blunt et Cohen (Ref. 46) par des méthodes optiques et par Kolopus, Lewis, Unruch et Nelson (Ref. 47) par RPE.

Le comportement sous irradiation de ce matériau a été pour la première fois étudiée de façon extensive par Sibley et Facey (Ref. 48). Sa résistance à la dégradation est beaucoup plus grande que celle du KCl ou du KBr, et elle est de trois ordres de grandeur supérieure à celle du LiF (Ref. 49) qui est le moins sensible des halogénures usuels.

L'emploi du  $\text{MgF}_2$  est intéressant pour l'étude de la formation des défauts car ses propriétés sont très voisines de celles des halogénures alcalins, du LiF en particulier, mais sa structure est telle (structure de type cassiterite) qu'il n'existe pas de direction où une séquence de collisions à longue portée puisse se produire, comme on suppose qu'elle se fait dans la direction  $[110]$  des halogénures alcalins cubiques.

Là, réside la différence essentielle entre ces corps car il n'y a pas de raison pour que les recombinaisons électron-trou y soient dans l'ensemble, très dissemblables, aussi longtemps que la polarisabilité des ions fluor y est impliquée.

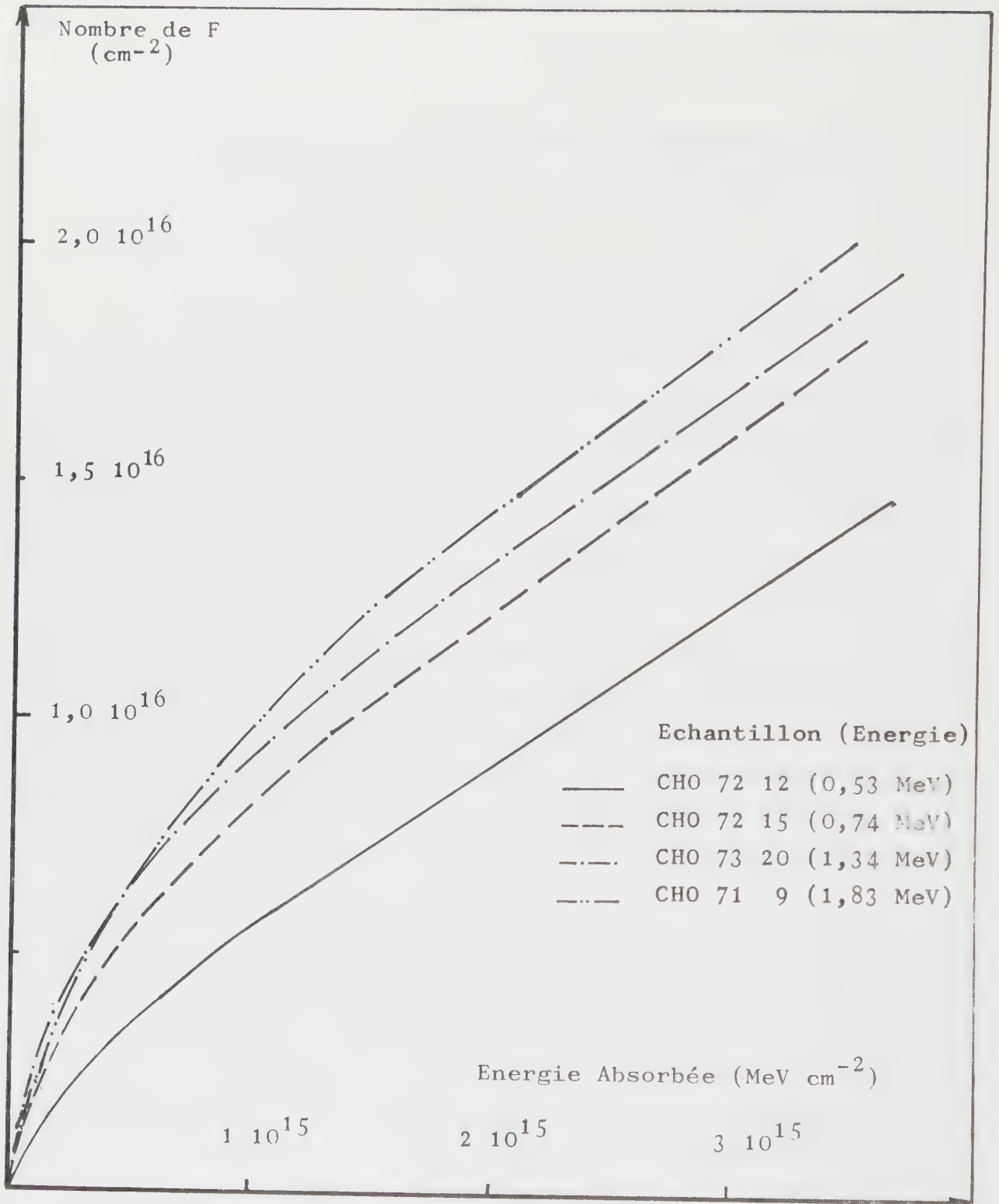


FIGURE 1

Courbes de dégradation pour différentes énergies des électrons incidents.

On peut cependant remarquer que même un traitement simple comme celui adopté par Pooley pour la théorie de la probabilité de transition  $\alpha$ -radiative présente, dans le cas du  $\text{MgF}_2$ , quelques difficultés. Celles-ci sont dues d'une part au manque de données expérimentales (température de réorientation des  $V_K$  par exemple), d'autre part à la complexité des relations de dispersions qui ont été étudiées théoriquement par Katiyar et Krishnan (Ref. 50) et expérimentalement par Benoit (Ref. 51).

De toute façon, il convient, avant de se livrer à des comparaisons, de s'assurer que le phénomène de base est bien de nature photo-chimique et non pas dû, par exemple, à des collisions directes.

Sibley et Facey (Ref. 48) avaient écarté cette éventualité en soulignant la similitude de comportement entre  $\text{MgF}_2$  et  $\text{KCl}$ . Il existe une méthode plus directe qui consiste à constater quelle est l'influence de l'énergie des électrons employés pour l'irradiation, dans la gamme du MeV, puisque la section efficace de collision dépend de cette énergie.

## 2 - 2 Résultats

Des irradiations avec des électrons de 0,53 MeV, 0,74 MeV, 1,34 MeV et 1,83 MeV ont été faites au DERTS avec un débit de fluence de  $3,6 \cdot 10^{11} \text{ e}^-/(\text{cm}^2 \times \text{s})$ , à la température de  $10^\circ\text{C}$ , sur des échantillons de 2mm d'épaisseur. Les résultats bruts obtenus sont représentés figure 1 où est porté le nombre de centre F par unité de surface en fonction de l'énergie absorbée, par unité de surface également, par les échantillons.

Pour interpréter ces résultats qui représentent des valeurs intégrées sur toute l'épaisseur du matériau, il faut

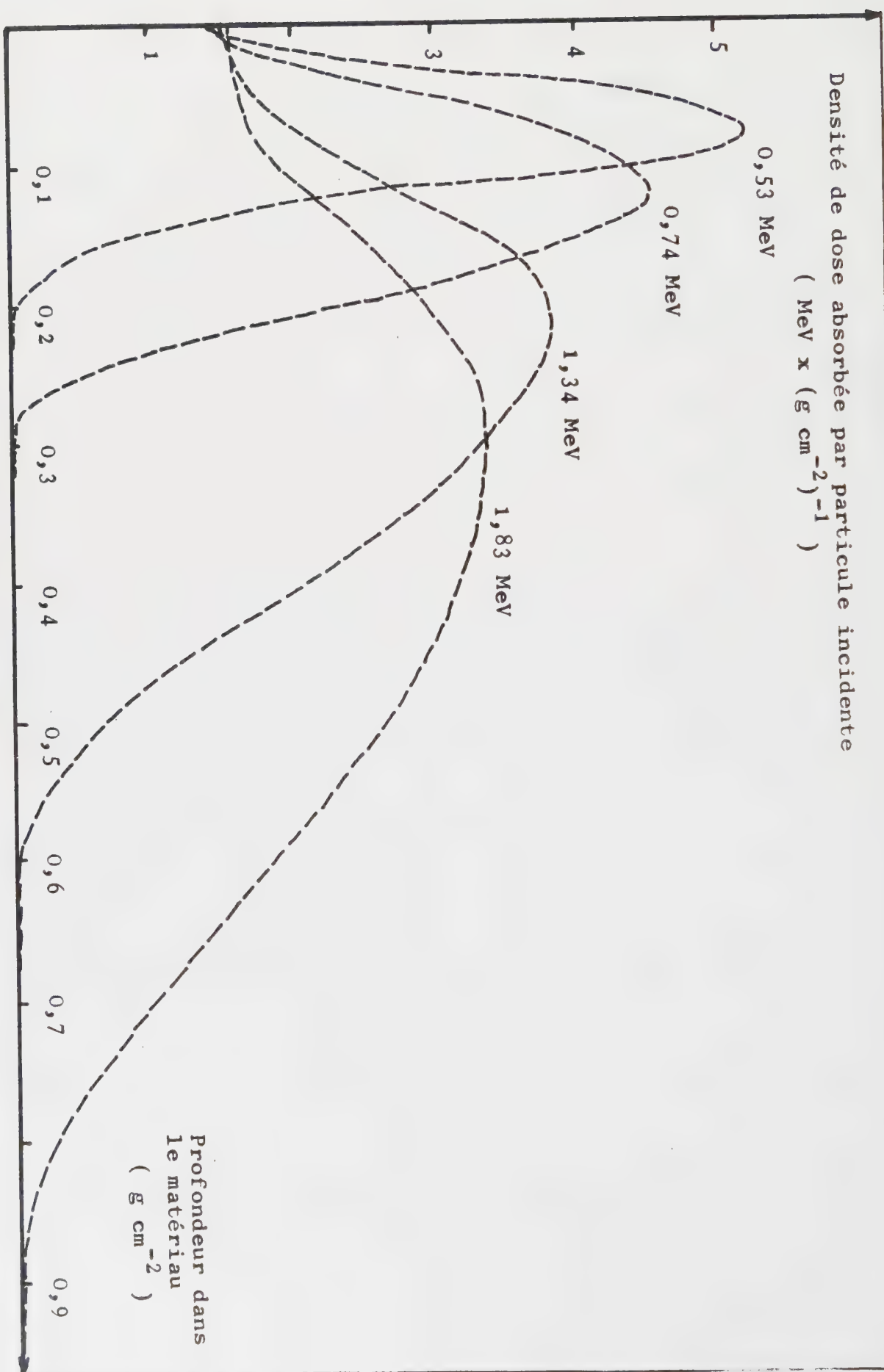


FIGURE 2 : Densité de dose absorbée en fonction de la profondeur pour des électrons de diverses énergies.

tenir compte du fait que des irradiations par particule induisent des répartitions de dose qui ne sont pas homogènes et qu'à chaque énergie correspond une profondeur de zone irradiée. Ces répartitions, calculées par J. Bourrieau (Ref. 52), se trouvent figure 2.

La première méthode qui pourrait être employée pour remonter à la dégradation ponctuelle, consisterait à considérer une répartition de dose en échelon, homogène et égale à la dose moyenne dans la zone irradiée et nulle au delà. Les résultats se présenteraient alors sous la forme  $(n_F, D)$  où  $n_F$  serait la densité moyenne en centres F, et  $D$  la dose moyenne. Elle est, dans le cas présent, un peu trop brutale.

La méthode utilisée a été mise au point pour pouvoir calculer également la répartition des défauts.

Elle s'appuie sur la constatation que la courbe de dégradation obtenue est, dans les conditions expérimentales du moins, bien représentée par une équation du type :

$$N_F(E) = \int_0^P n_F dx \quad , \text{c'est-à-dire :}$$

$$N_F(E) = \int_0^P \left( A_1 D(x)t + A_2 \left[ 1 - \exp - A_3 D(x)t \right] \right) dx$$

$$\text{avec } E = \int_0^P D(x)t \quad dx$$

|                         | $A_1$<br>( $\text{MeV}^{-1}$ ) | $A_2$<br>$10^{16} \text{cm}^{-3}$ | $A_3$<br>$10^{-16} (\text{MeV}/\text{cm}^3)^{-1}$ |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|
| CHO 72 12<br>(0,53 MeV) | 3,38                           | 4,31                              | 2,0                                               |
| CHO 72 15<br>(0,74 MeV) | 3,47                           | 6,46                              | 2,4                                               |
| CHO 73 20<br>(1,34 MeV) | 3,50                           | 3,06                              | 6,78                                              |
| CHO 71 9<br>(1,83 MeV)  | 2,94                           | 3,65                              | 3,40                                              |

Tableau 1

où  $N_F$  est le nombre de centres F par unité de surface (qui est le résultat brut de la mesure optique),

$D(x)$  est la dose au point d'abscisse  $x$ ,

$x$  varie entre 0 (surface irradiée de l'échantillon)

et  $P$  (profondeur de pénétration des particules),

$t$  est la durée de l'irradiation,

$E$  est l'énergie absorbée par unité de surface de l'échantillon.

Un calcul d'approximation pour moindres carrés permet de déterminer  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  qui sont alors considérées comme des caractéristiques de la dégradation ponctuelle.

Cette représentation de la cinétique de dégradation n'a rien d'une loi physique, elle n'est qu'une description. Sa validité a été testée au cours d'irradiations à divers débits de dose, et en modifiant la répartition de dose à l'aide d'écrans (Ref. 53).

Les valeurs de  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  trouvées sont consignées dans le tableau 1.

On constate que la dispersion des résultats n'est pas supérieure à celle qu'on peut attendre, compte tenu de la disparité des échantillons et que, moyennant cette réserve, aucune variation systématique d'un paramètre caractérisant la dégradation ne se produit quand l'énergie des électrons employés passe de 0,5 à 1,8 MeV.

La formation des centres F est donc associée à la dose absorbée sous forme d'ionisation et la comparaison avec les halogénures alcalins a un sens.

Dans le but d'une appréciation de la validité ou des limites d'un modèle de type Pooley, l'étude de la cathodoluminescence peut s'avérer profitable.

### 3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DE LA CATHODO-LUMINESCENCE

Nos expériences de cathodo-luminescence se sont déroulées en deux étapes.

Dans un premier temps, nous avons été autorisés à utiliser le matériel de Mlle Lagarde et M. Novaro, de la division DS/PD/PG au Centre de Limeil du CEA, afin de mettre en évidence la luminescence du  $\text{MgF}_2$  et apprécier l'opportunité de monter l'appareillage nécessaire.

Dans un deuxième temps, nous avons continué dans les laboratoires du DERTS.

#### 3 - 1 Appareillage du CEA

Un schéma global, très succinct, de l'expérience est présenté en figure 6c.

##### 3-1-1 Canon à électrons

C'est un canon Alcatel à image, de type Pierce, à faisceau laminaire, pulsé. Sur la figure 3 est représentée l'impulsion, en intensité et en tension, telle qu'elle apparaît sur l'écran de l'oscilloscope de contrôle.

Le point d'utilisation correspond à une énergie de 40 KeV, une intensité de 50mA, une durée d'impulsion de 10  $\mu\text{s}$ .

La concentration (ou focalisation) est variable, repérée par l'intensité dans la bobine de contrôle (fig. 4).

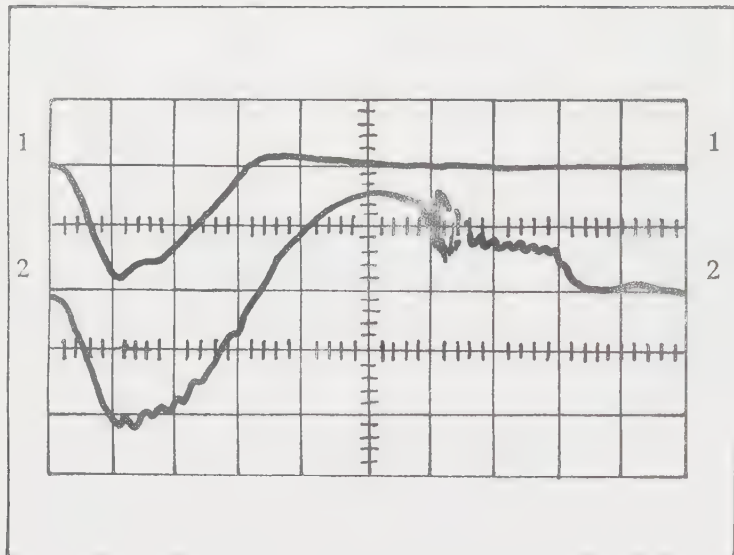


FIGURE 3 : Enregistrement d'un tir sur l'écran de l'oscilloscope de contrôle.

1 : Intensité ( $50 \mu \text{ A/carré}$ )

2 : Tension ( $20 \text{ k V/carré}$ )

durée totale =  $10 \mu \text{s}$

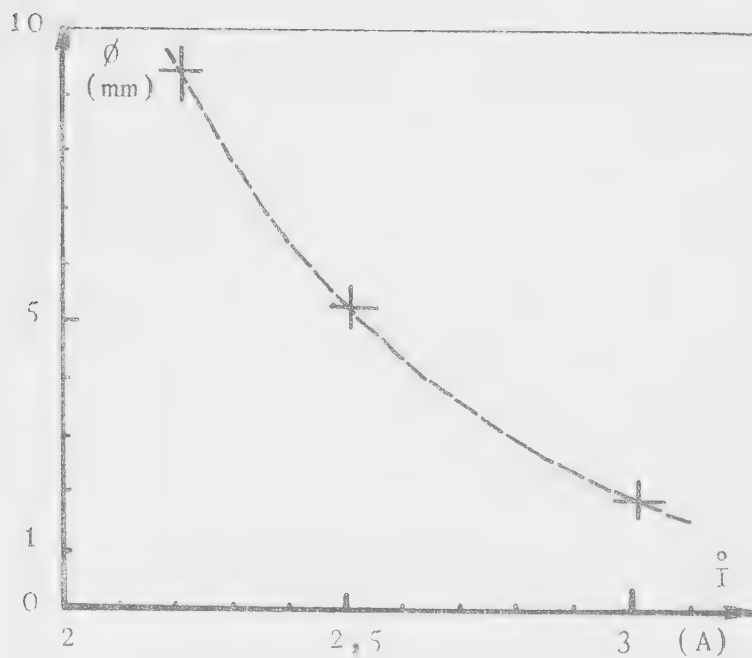


FIGURE 4 : Diamètre  $\phi$  de la tache irradiée en fonction de l'intensité  $I$  dans la bobine de contrôle de la focalisation.

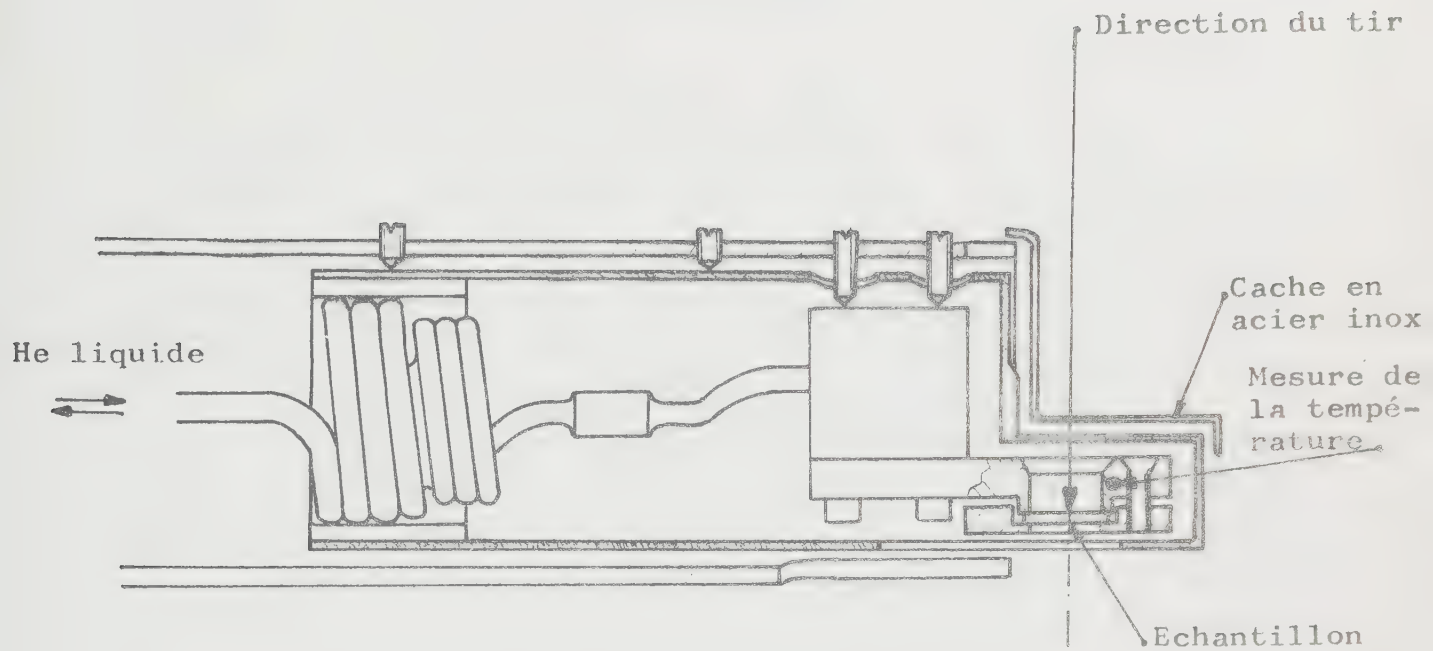


FIGURE 5 : Schéma du support de refroidissement du cryostat

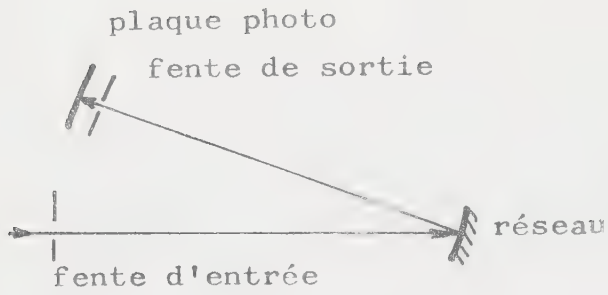


Fig. 6a : Schéma du spectromètre UV

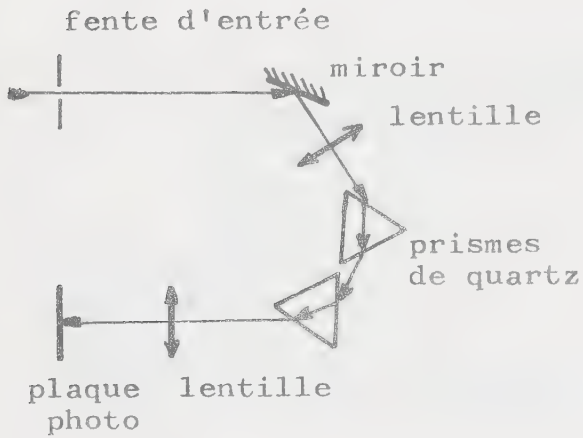


Fig. 6b : Schéma du spectromètre proche UV - visible.

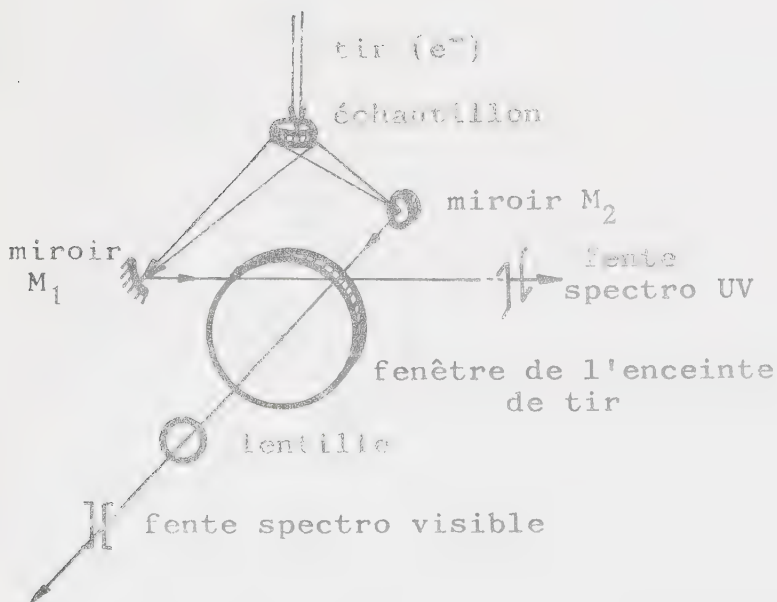


Fig. 6c : Schéma du montage optique de l'expérience.

### 3-1-2 Enceinte de tir

Un vide de  $10^{-5}$  torr est obtenu dans l'enceinte. Cependant des traces de pollution par de l'huile ont été constatées sur les échantillons irradiés. Cette contamination est surtout importante pour la face supérieure des lames, c'est-à-dire ne devrait pas jouer un rôle important sur la transmission UV de ces dernières.

Le cryostat à hélium (fig. 5) a été conçu et réalisé au service de cryogénie du Centre de Limeil. La température mesurée à l'aide d'une thermistance au carbone dont la limite est de  $30^{\circ}\text{K}$  ; elle est réglée par régulation du débit d'hélium.

### 3-1-3 Détection U.V.

Le spectromètre utilisé est un Jarell Ash, en montage Robin à  $10^{\circ}$  (fig. 6a). Les caractéristiques sont les suivantes :

- réseau concave  $R = 1 \text{ m}$ , 1 180 traits/mm
- dispersion  $8,3 \text{ \AA}^{\circ}/\text{mm}$
- ouverture focale  $f/13.0$

Il permet les mesures de 1 100 à 3 600  $\text{\AA}^{\circ}$ , par plages de 450  $\text{\AA}^{\circ}$ .

Les enregistrements se font sur films Kodak SC 7 dont la courbe de réponse est représentée figure 7.

Précédés d'un écran fluorescent au salicylate de sodium, des films de type "polaroid" ont également été réalisés.

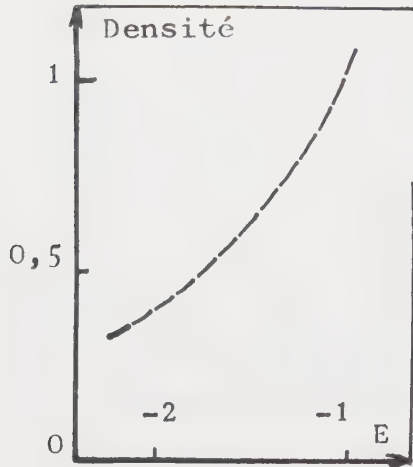


FIGURE 7 : Courbe de réponse d'un film KODAK SC 7 en fonction de l'exposition.

E = Log Exposition  
Exposition en ergs.  $\text{cm}^{-2}$

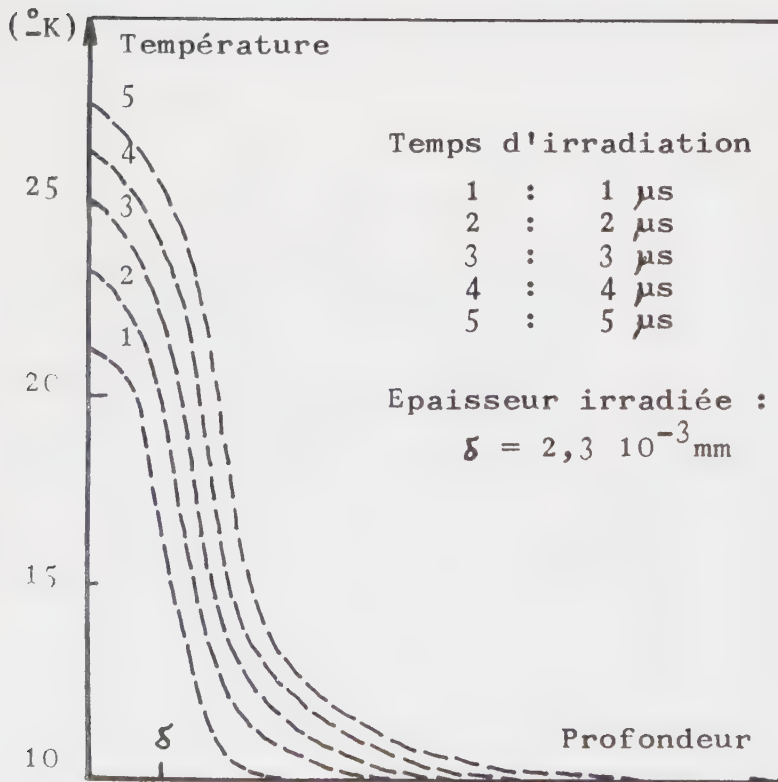


FIGURE 8 : Elevation de température pendant le tir d'un échantillon de  $\text{Mg F}_2$  initialement à 10° K (montage du CEA).

### 3-1-4 Détection proche U.V. - Visible

Le spectromètre utilisé est à double prisme de quartz. Un schéma élémentaire se trouve figure 6b. Dans l'expérience, cet appareil est précédé par une fenêtre de verre et permet les mesures de 2 900 à 6 500 Å en une seule exposition.

La résolution est de :

$$10 \text{ Å/mm} \quad \text{à} \quad 2\,200 \text{ Å}$$

$$300 \text{ Å/mm} \quad \text{à} \quad 6\,500 \text{ Å}$$

Les enregistrements ont été faits sur des plaques Ilford Q3 qui présentaient un léger voile.

### 3-1-5 Elévation de température du MgF<sub>2</sub> pendant un tir

Pour une énergie maximum de 60 keV et une section de faisceau S de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ , le volume est de  $11,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ .

Avec une intensité de 100 mA pour le faisceau, la densité moyenne d'énergie absorbée par unité de temps dans le cristal irradié est :

$$D = 1,5 \cdot 10^7 \text{ cal}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

En adoptant une température de Debye de l'ordre de 300°K, un nombre de  $9,4 \cdot 10^{11} \text{ at/cm}^3$ , la capacité calorifique K du MgF<sub>2</sub> à basses températures est :

$$K = 2,43 \cdot 10^{-4} \theta^3 \text{ cal/}({}^{\circ}\text{K.g})$$

où  $\theta$  représente la température en degrés Kelvin.

La conductivité thermique  $C$  est :

$$C = 2,17 \text{ (cal/s/cm}^2\text{) (cm/}^{\circ}\text{K)}$$

La masse volumique  $\rho$  est :

$$\rho = 3,17 \text{ g/cm}^3$$

L'impulsion est supposée être en créneau, d'amplitude égale au maximum réel. Le calcul sera donc pessimiste.

L'équation adoptée pour décrire l'évolution de la température pendant le tir est :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{C}{K\rho} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{D}{\rho K}$$

avec, pour répartition de débit de dose :

$$D = \bar{D} \quad \text{pour } x < 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$D = 0 \quad \text{pour } x > 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Pour une température initiale de  $10^{\circ}\text{C}$  la température après  $5 \mu\text{s}$  de tir a été trouvée de  $28^{\circ}\text{K}$ , la température moyenne de  $24,5^{\circ}\text{K}$  (fig. 8).

### 3 - 2 Conditions expérimentales au DERTS

Les manipulations faites au CEA ayant montré l'existence d'une cathodo-luminescence très intense à basses températures dans le  $\text{MgF}_2$ , leur continuation au DERTS devenait envisageable.

L'expérience initialement prévue supposait l'utilisation de l'accélérateur de protons Samès. Elle présentait le double avantage de permettre la présence de l'opérateur dans la salle pendant le tir, donc le libre accès au spectromètre, et l'estimation de la durée de vie de l'émission. En effet, en utilisant le système de balayage du faisceau et un ensemble de fentes bien adapté, il était possible de pulser l'irradiation.

A la suite d'ennuis répétés (essentiellement dûs à la contamination par l'huile des pompes et à la mauvaise fabrication du tube) sur l'accélérateur à protons, la réalisation des expériences a été repoussée de plusieurs mois. Une autre échéance apparaissant (l'indisponibilité de la seule enceinte à vide permettant l'irradiation avec mesure simultanée) il est devenu indispensable de renoncer aux avantages inhérents à l'emploi des protons et d'adapter le programme d'irradiation aux possibilités de Van de Graaff.

#### 3-2-1 Enceinte, mise en froid

L'enceinte utilisée est CHAMOIS. Le cryostat du CEA est employé. Il est monté verticalement et de façon à ce que l'axe du faisceau d'électrons et l'axe optique, qui font entre eux un angle de  $90^\circ$ , soient tous deux à  $45^\circ$  de la normale à l'échantillon (photo 1, figure 9).

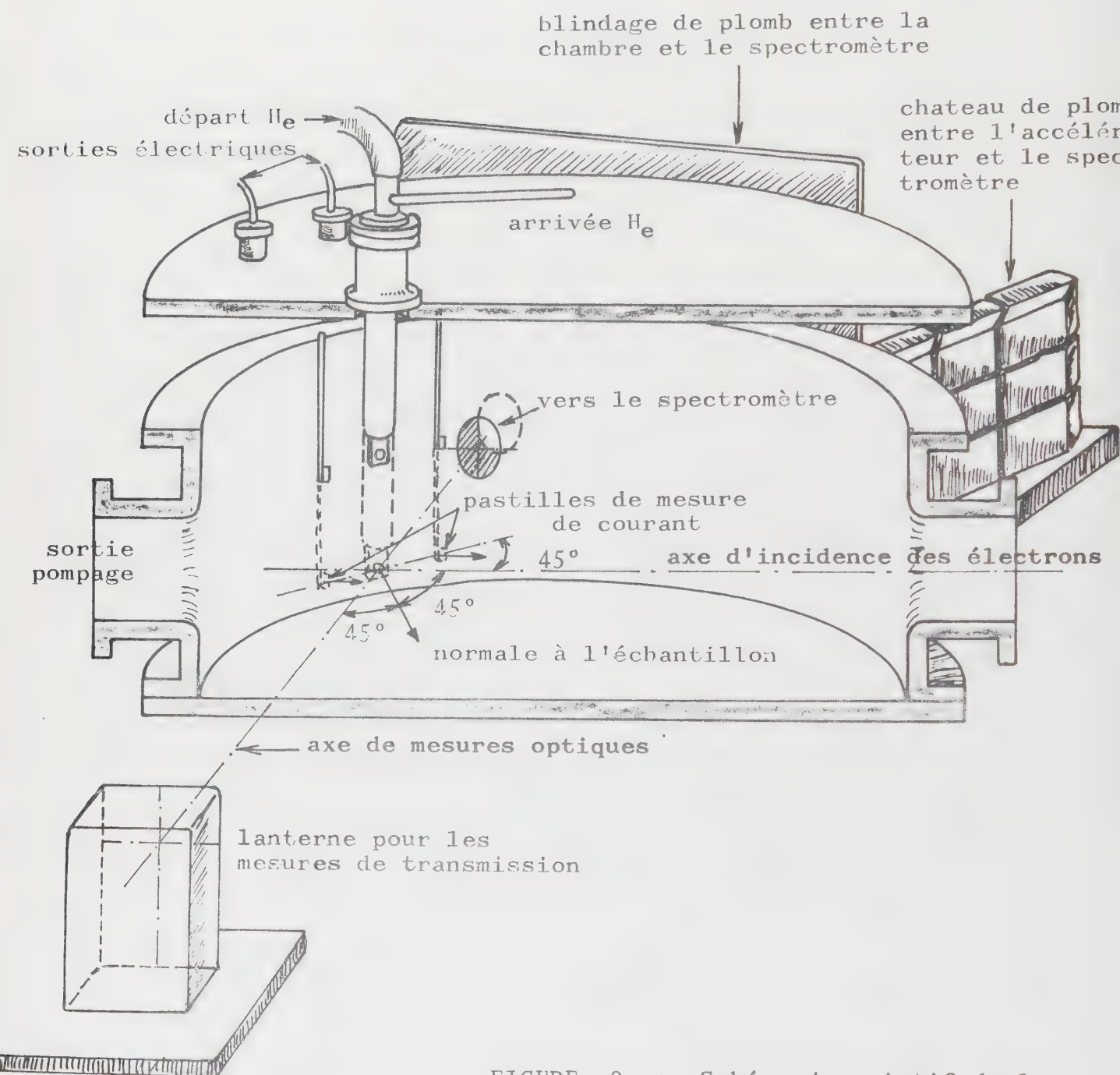


FIGURE 9 : Schéma descriptif de la chambre CHAMOIS montée pour les mesures de cathodoluminescence.

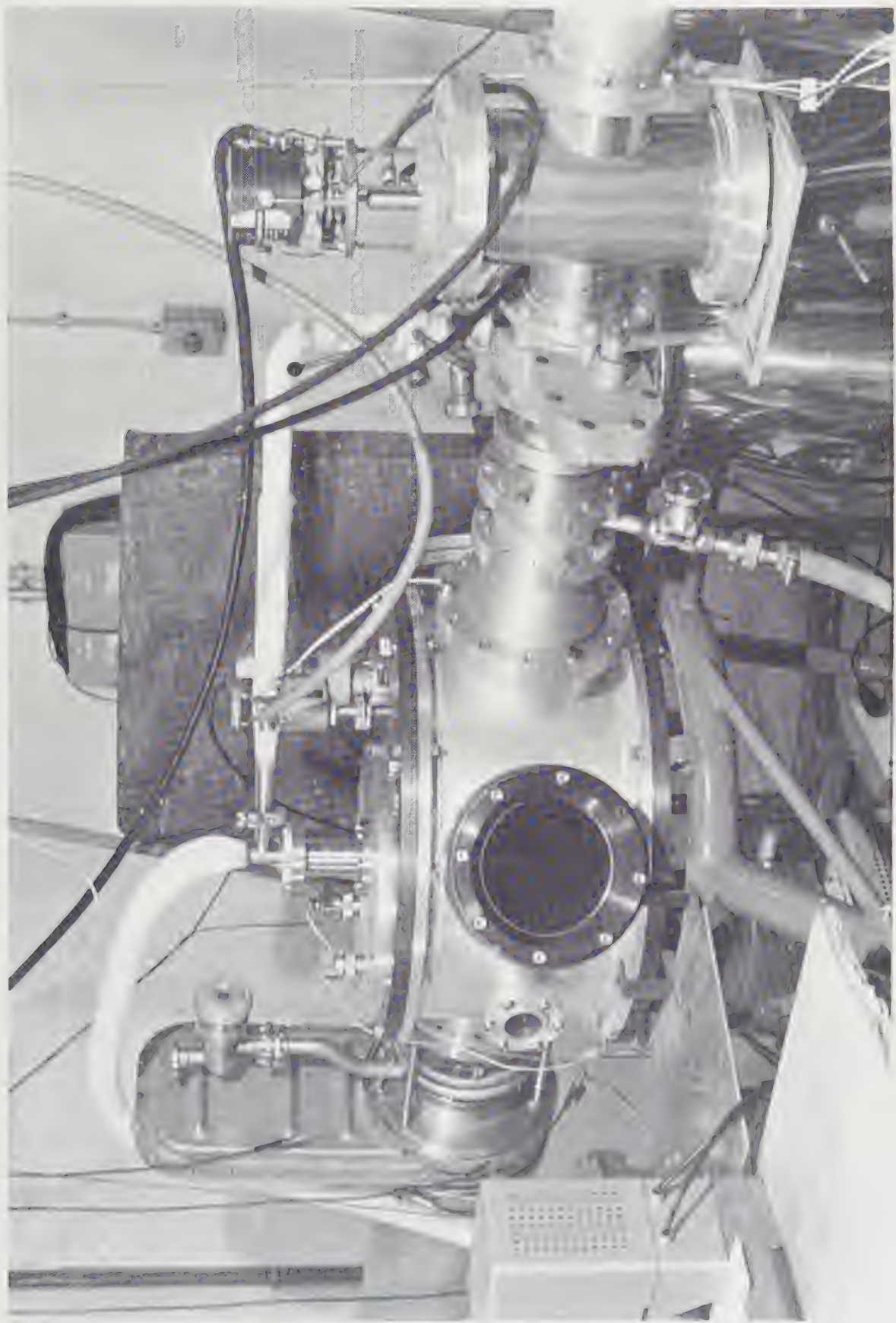


Photo 8 - Vue d'ensemble de l'enceinte CHAMOIS montée pour les mesures de cathodoluminescence



La température est relevée à l'aide d'une diode AsGa étalonnée. Elle est placée sur le porte échantillon, au plus près de ce dernier.

L'inertie thermique du cryostat est illustrée par la courbe de réchauffement après coupure de la circulation d'hélium (figure 10).

Le cryostat est d'un modèle très simplifié, sans garde d'azote, le refroidissement est assuré uniquement par la circulation d'hélium. Le débit est entretenu en aval par l'aspiration d'une pompe à palette munie pour le réglage d'une microfuite, en amont par la pression à l'intérieur de la bouteille, également réglable. Cette dernière technique est de loin la plus efficace. Elle était d'ailleurs la seule employée au CEA. La pression admissible y étant assez élevée, un débit très important permettait d'atteindre 7°K. Au DERTS la soupape de sécurité de la bouteille d'hélium se déclenchant à 500 g/cm<sup>2</sup> a limité les performances à un médiocre 55°K. Cette température ne permet pas tout à fait de recouper les résultats obtenus au DERTS avec ceux obtenus au CEA.

### 3-2-2 Irradiations

L'accélérateur employé est donc le Van de Graaff et les irradiations se font par électrons.

Le courant est piloté à partir des indications fournies par deux pastilles placées normalement au faisceau, de part et d'autre du cryostat. Un étalonnage préalable a été fait à l'aide d'un cylindre de Faraday situé à l'emplacement de l'échantillon.

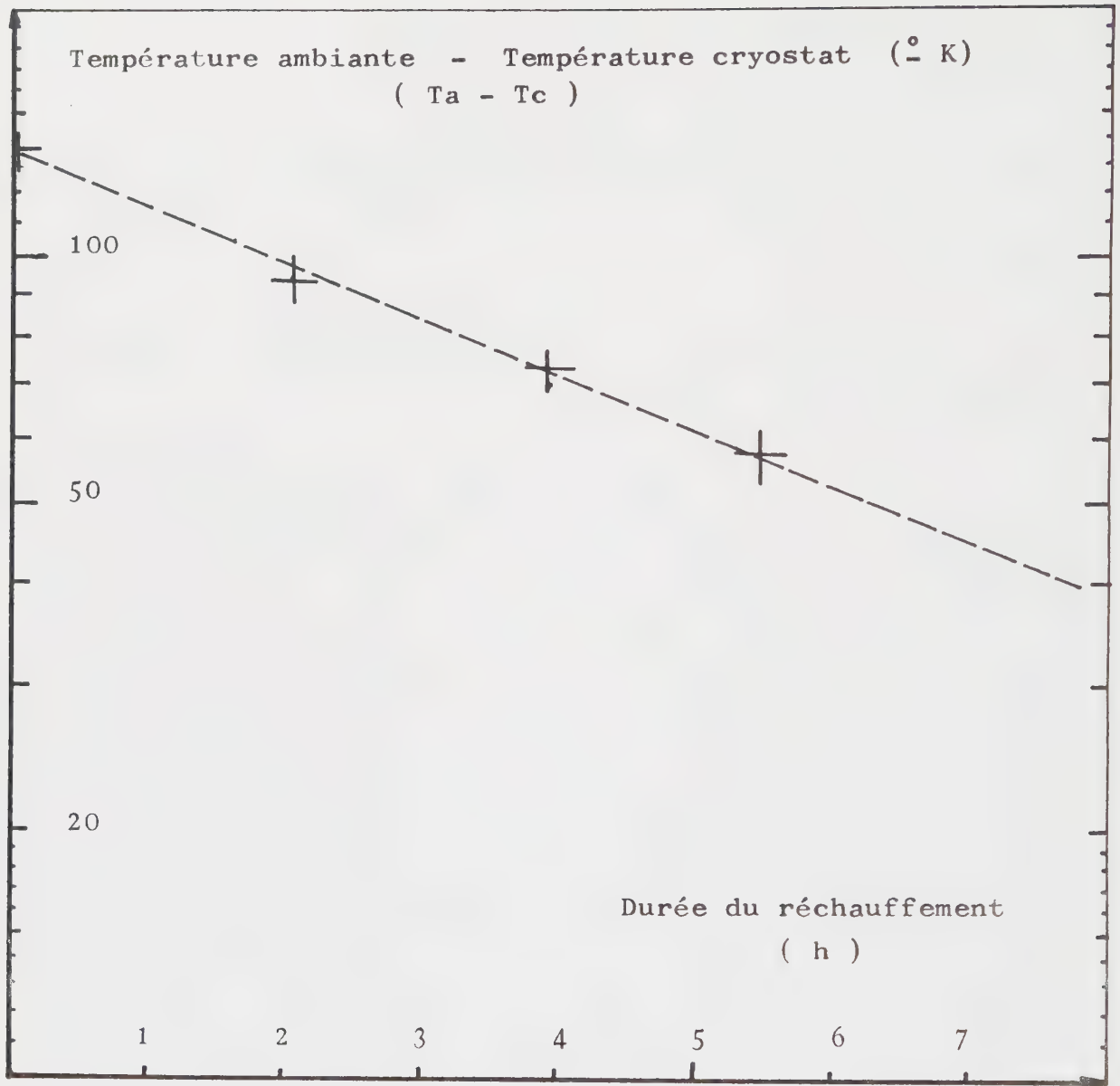


FIGURE 10 : Réchauffement libre du cryostat, mise en évidence de son inertie thermique.

Etant donné les débits faibles aucun échauffement notable de l'échantillon n'est à attendre.

### 3-2-3 Mesures\_Optiques

Le spectromètre utilisé est le Zeiss FMQII. La configuration générale du chemin optique est montré figure 9. La lanterne associée comprend une lampe deutérium pour les longueurs d'onde inférieure à  $3600 \text{ \AA}$ , une lampe tungstène au-dessus.

Les mesures de transmission devraient normalement être faites suivant la procédure suivante :

- centrage du réseau sur la longueur d'onde voulue,
- réglage du zéro de l'appareil, lanterne occultée,
- réglage de la fente d'entrée et du 100 % de transmission en escamotant l'échantillon,
- mesure de la transmission de l'échantillon.

Cette procédure a dû être modifiée afin de tenir compte de l'impossibilité de déplacer l'échantillon fixé dans son cryostat en cours de manipulation. La stabilité du spectromètre, en particulier de la lampe, a été vérifiée et il a été décidé de se passer de réglages intermédiaires. Pour une fente fixée, la réponse du spectromètre, exprimée en pourcentage de transmission, a été relevée à plusieurs reprises pour des longueurs d'onde comprises entre  $2300 \text{ \AA}$  et  $3400 \text{ \AA}$  (figure 11), toutes autres choses égales par ailleurs. Cette réponse sert de référence de transmission totale (100%) pour les courbes obtenues dans les mêmes conditions en interposant l'échantillon.

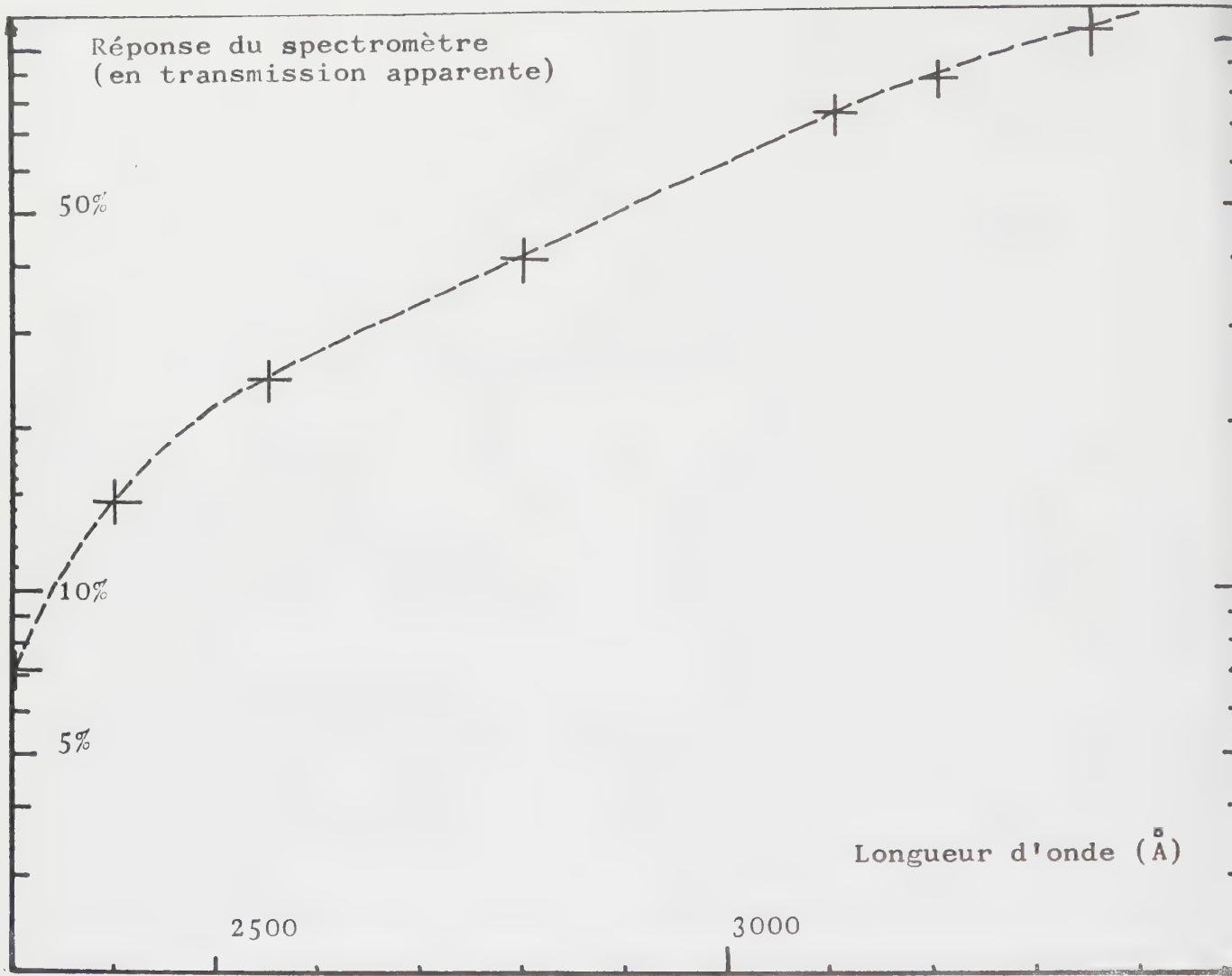


FIGURE 11 : Réponse du spectromètre en fonction de la longueur d'onde, fente bloquée.

Pour les mesures de luminescence seule la partie détection du spectromètre est employée.

La chambre CHAMOIS a été conçue de sorte que l'optique de sortie est adaptée à un faisceau focalisé sur l'échantillon; son utilisation lorsque cet échantillon est lui-même source ne pourrait poser de problème que d'intensité, or l'émission est très lumineuse. La fente d'entrée est ouverte au maximum. Le signal de sortie du spectromètre est amené à un voltmètre placé dans la salle de commande du Van de Graaff. Le spectromètre est protégé par un château de plomb sur deux côtés, vers la chambre d'irradiation et vers l'accélérateur. Des tirs ont été faits avec et sans échantillon. On constate qu'un faible bruit de fond, identique dans les deux cas, apparaît pour la sensibilité la plus grande de la détection. Le blindage est donc efficace puisque ce bruit de fond est bien au dessous du signal à détecter. On contrôle d'autre part qu'aucune luminescence n'apparaît à température ambiante.

### 3 - 3 Remarque

Que ce soit au CEA ou au DERTS, aucune estimation du rapport entre le signal reçu et l'émission réelle de l'échantillon n'était vraiment justifiable. Seule une expérience avec une source calibrée aurait pu permettre un calcul du rendement de fluorescence. Par conséquent, les résultats donnés concernent l'évolution de cette fluorescence. Ils sont exprimés en unités arbitraires et normalisés quand besoin est.

#### 4 - MISE EN EVIDENCE AU CEA DE LA CATHODOLUMINESCENCE

---

Une première série d'expériences faites au CEA et dont les résultats sont exposés ci-après, a conduit à mettre en évidence l'existence d'une émission lumineuse du  $\text{MgF}_2$  sous irradiation.

##### 4 - 1 Observation à l'oeil nu

Lors du tir, quelle que soit la température, une lueur bleue était observée. Elle semblait venir du cuivre du cryostat. Le cuivre émet à 2.3, 4.0 et 5.3 eV, indépendamment de la température (Ref. 54).

Par la suite un cache en acier inoxydable a été ajouté au porte échantillon et le centrage amélioré. Dès lors, cette lueur n'apparaissait plus à température ambiante.

Une émission, bleue également, mais provenant cette fois de l'échantillon, est observable à basses températures.

##### 4 - 2 Observations à l'ordre zéro

Ces observations sont effectuées sur le spectromètre Jarrel Hash, le réseau étant en "position miroir" et l'enregistrement se faisant sur film "polaroid".

Afin de mettre en évidence les lumières parasites, des photos ont été prises, le faisceau étant coupé, pendant des temps correspondant à celui de plusieurs tirs. On observe (Photos 2 et 3) une légère trace, vraisemblablement due à la lumière émise par le filament du canon et indépendante de la température.



Photo 1

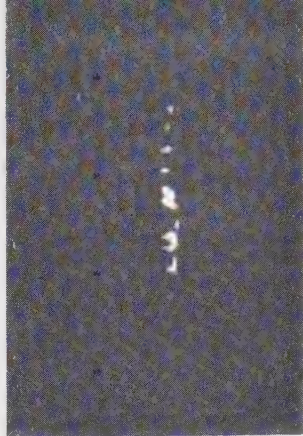


Photo 2



Photo 3

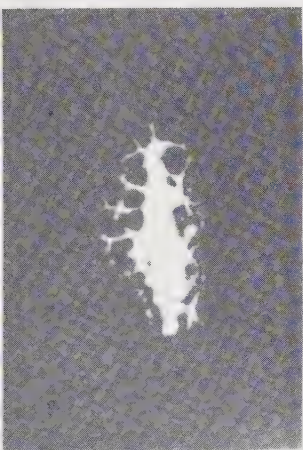


Photo 4

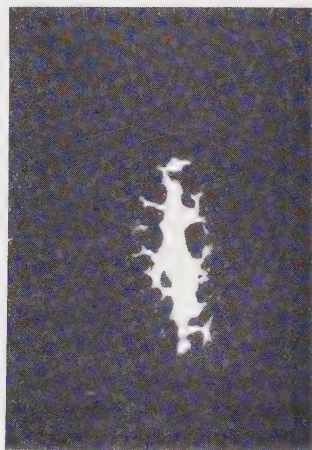


Photo 5



Photo 6

16,5° K

21° K

30° K



Photo 7

- Photo 1 : Ordre zéro, sans tir (durée 3 tirs) ;  
T = 7,1°K
- Photo 2 : Ordre zéro, sans tir (durée 10 tirs) ;  
T = 300°K
- Photo 3 : Ordre zéro, 3 tirs ; T = 300°K
- Photo 4 : Ordre zéro, 3 tirs ; T = 7,1°K
- Photo 5 : Ordre zéro, 3 tirs ; T = 15°K
- Photo 6 : Ordre zéro, 3 x (1 tir) ; montée en  
température
- Photo 7 : Centrage sur 3600 Å, 10 tirs, T = 9°K



Lorsque la photo est prise , quand l'échantillon est irradié à la température ambiante, on observe (Photo 4) une trace tout à fait analogue à celle obtenue sans tir ; elle est attribuée également à l'émission du filament.

Lorsque, enfin, l'échantillon est irradié à basses températures, les photos montrent des marques importantes. Les photos 6 et 7 sont les enregistrements à 15, 16.5, 21 et 30°K. L'influence de la remontée en température ne peut être suivie au delà, la résistance de mesure ne fonctionnant pas au dessus de 30°K.

#### 4 - 3 Recherche de la position spectrale de la lumière émise

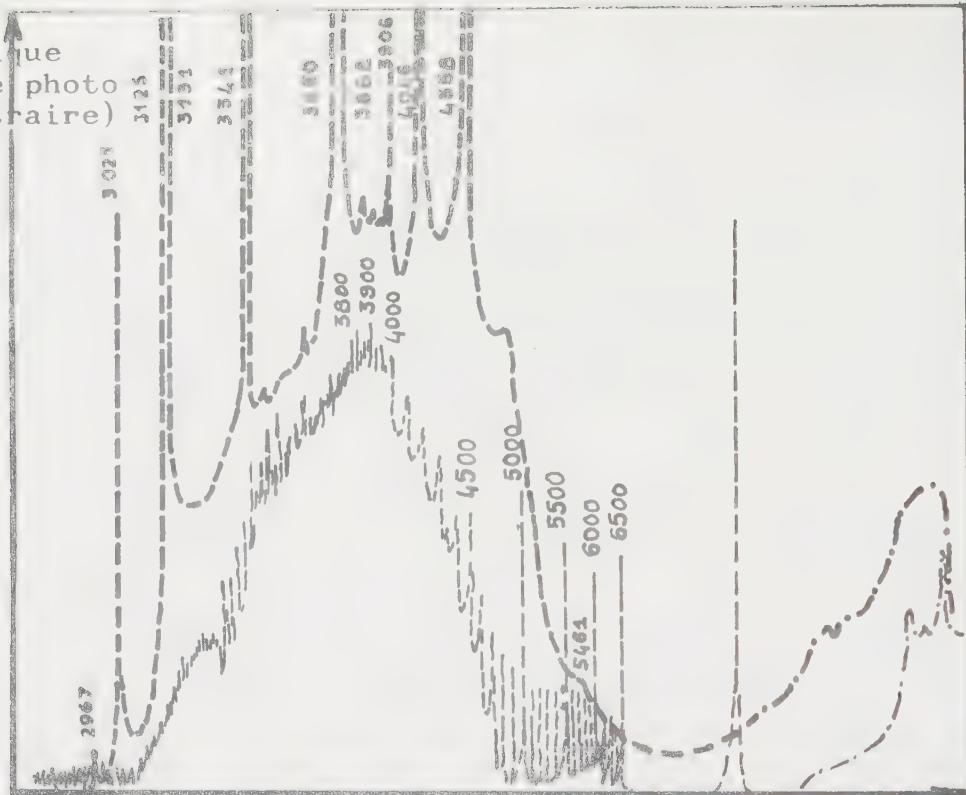
Des enregistrements ont été faits, sur films "polaroid" avec écran de salicylate et sur plaques U.V., de 1 100 Å à 3 850 Å. Seule une légère trace a été observée (photo 8) sur l'enregistrement fait avec le réseau bloqué à sa limite vers les grandes longueurs d'onde (environ 3 600 Å), rien n'apparaissant aux plus courtes longueurs d'onde.

#### 4 - 4 Généralités sur le dépouillement des mesures obtenues entre 7 et 30°K

Les expériences préliminaires ayant montré que l'émission ne se situait pas dans l'U.V. lointain, le spectromètre proche U.V. visible est seul utilisé. Les enregistrements sont faits sur plaques (cf. § 3-1-3). Ces plaques sont dépouillées sur un microdensitomètre.

Sur la figure 12 se trouvent à la fois l'enregistrement d'un spectre de lampe au mercure et, une bande d'émission du

densité optique  
de la plaque photo  
(unité arbitraire)



distance au centre de la plaque

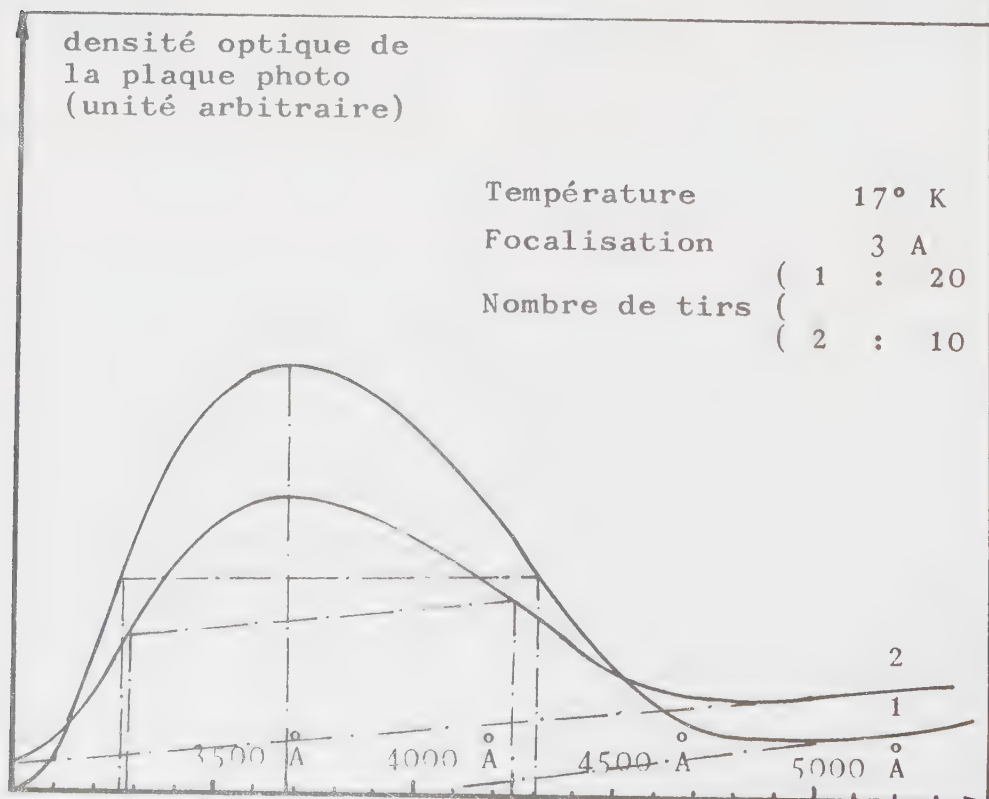
FIGURE 12 : Etalonnage de l'échelle du spectromètre

Spectre d'une lampe Mg enregistrée après traversée  
d'une fenêtre en verre au Pb

Superposition de la bande d'émission du Mg  $F_2$  et de  
l'échelle du spectromètre

Les longueurs d'onde sont notées en Ångströms.

densité optique de  
la plaque photo  
(unité arbitraire)



Longueur  
d'onde

FIGURE 13 : Dépouillement de deux enregistrements.

En traits pleins : résultats bruts

En traits d'axe : mise en évidence du bruit de  
fond, de la position du maximum et de la largeur  
à mi-hauteur.

$\text{MgF}_2$  pour des tirs à 17°K superposée à l'échelle du spectromètre.

On constate tout d'abord que l'échelle du spectromètre et la répartition spectrale indiquée par la lampe Hg ne sont pas identiques. Les dépouillements en longueur d'onde seront faits en se reportant aux indications du spectre Hg, en comptant les abscisses à partir du bord de l'enregistrement. Cette méthode, qui est un pis-aller, peut conduire à des erreurs importantes, surtout vers les grandes longueurs d'onde où la résolution est faible.

L'allure de la courbe, pour un autre enregistrement fait à 17°K également, est montrée en échelle linéaire en longueur d'onde (fig. 13). En traits pleins sont portés les résultats du dépouillement au micro-densitomètre après transformation des abscisses, en traits d'axe, le bruit de fond probable (voile), la courbe résultante et les traits de construction pour la recherche de la largeur à mi-hauteur.

#### 4 - 5 Influence du nombre de tirs

Dans une même température (17°K) et une même focalisation (repérée par un courant de commande de 3A), des photos cumulant l'émission correspondant à 10 tirs puis à 20 tirs ont été prises et dépouillées au densitomètre.

L'intensité totale émise pendant ces tirs est supposée proportionnelle à la surface des courbes ainsi obtenues. Celle-ci est calculée en faisant le produit de l'amplitude maximum (en unité arbitraire) par la largeur à mi-hauteur (en eV).

On peut conclure que, compte tenu de la précision toute relative des dépouillements, l'émission intégrée sur plusieurs tirs donne un signal proportionnel au nombre de ces tirs.

Cette conclusion, à priori évidente, aurait pu être invalidée par la présence de défauts créés par les tirs antérieurs et agissant comme centres de recombinaison a-radiative des paires électrons-trous.

## 5 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CATHODOLUMINESCENCE

---

### DU $\text{MgF}_2$

---

#### 5 - 1 Forme de la courbe et position du maximum

Lors des expériences faites au CEA, les enregistrements se faisaient sur plaques après dispersion par un prisme. La forme et la position de la bande apparaissaient donc directement, à une modification de l'échelle des longueurs d'onde près.

Il en va tout autrement en ce qui concerne les expériences faites au DERTS. Etant donné l'obligation de manoeuvrer manuellement le réglage en longueur d'onde du spectromètre et l'impossibilité de rester dans la salle pendant les tirs, ces manipulations n'ont pas été multipliées.

Sur la figure 14 se trouvent les courbes obtenues aux températures 8,4°K, 11°K, 17°K, 23°K et 27°K. Compte tenu de la précision des dépouillements, on peut considérer que ces courbes sont sensiblement identiques.

Sur la figure suivante, les points obtenus au DERTS aux températures de 65 et 80°K, sont portés. Ces irradiations, ainsi que toutes les autres faites dans cette étude sauf mention contraire, l'ont été avec des électrons de 1,7 MeV au débit de  $3,6 \cdot 10^{11} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ . La courbe à 17°K de la figure 15 a été reportée, les trois courbes ainsi obtenues sont normalisées à la même valeur maximum afin d'être comparées. On remarque qu'il s'agit bien de la même luminescence qui est observée au CEA et au DERTS, bien que les conditions d'irradiations soient différentes.

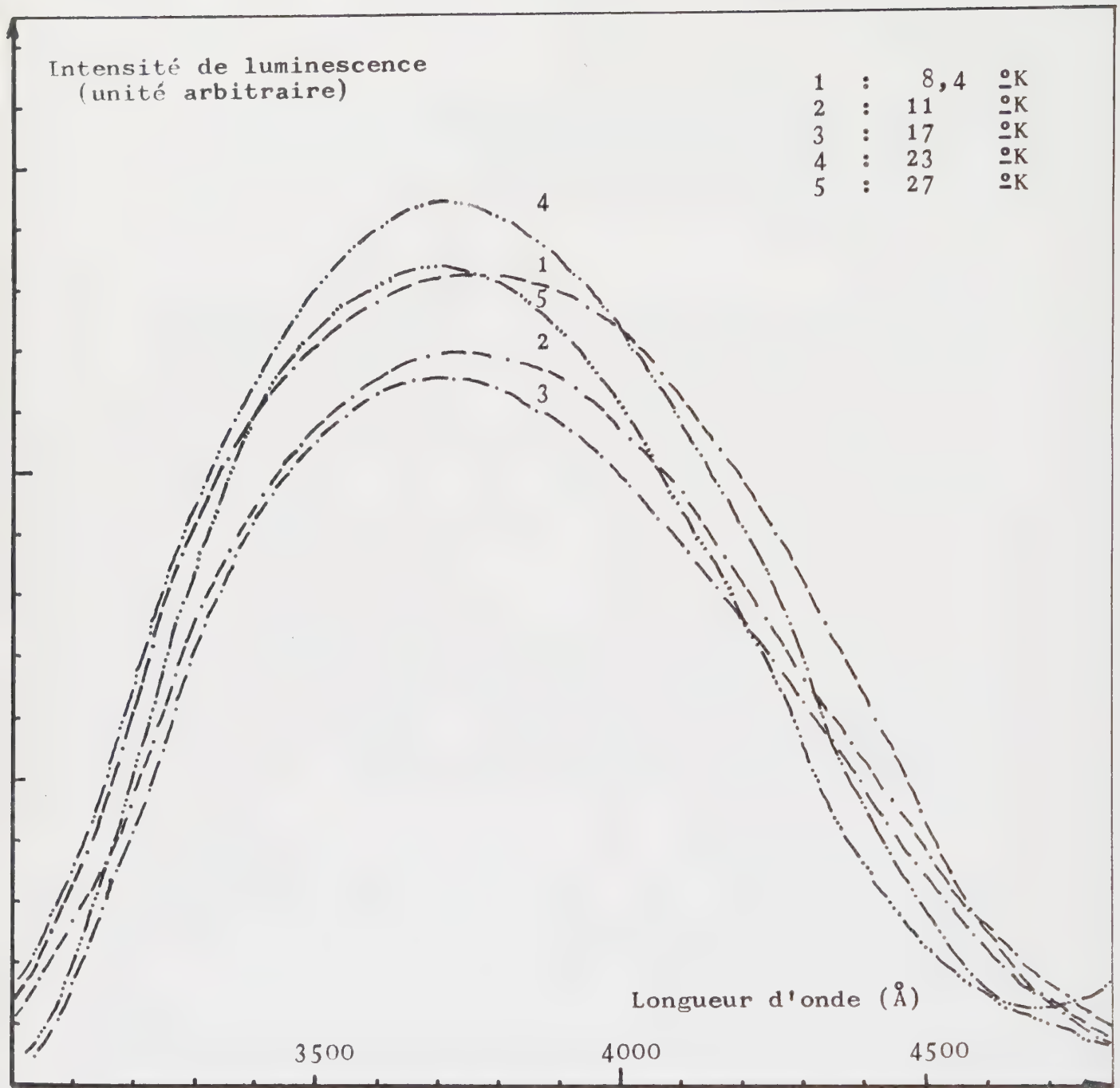


FIGURE 14 : Spectre de la luminescence à différentes températures inférieures à 30 °K

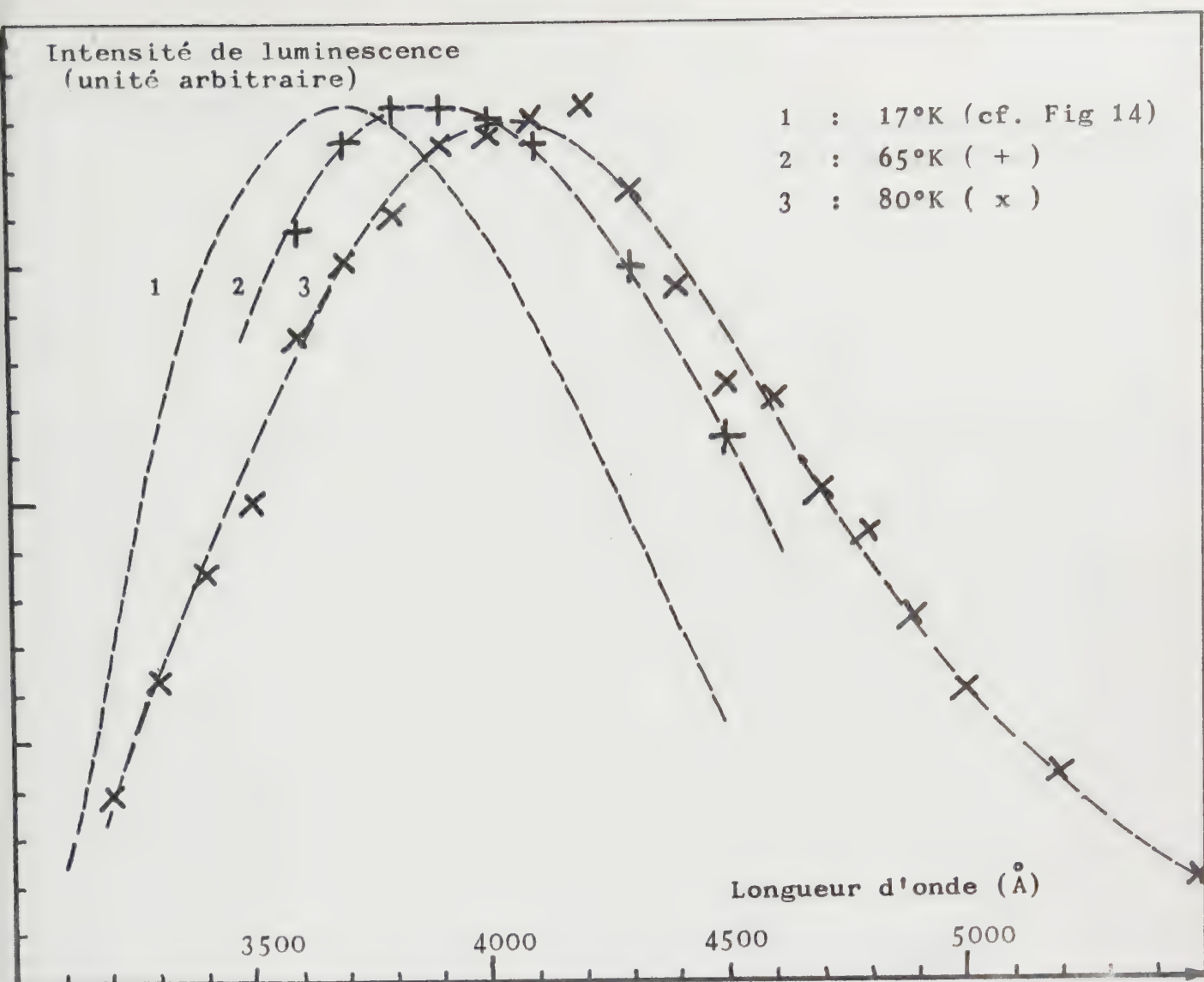


FIGURE 15 : Spectre de la luminescence à différentes températures

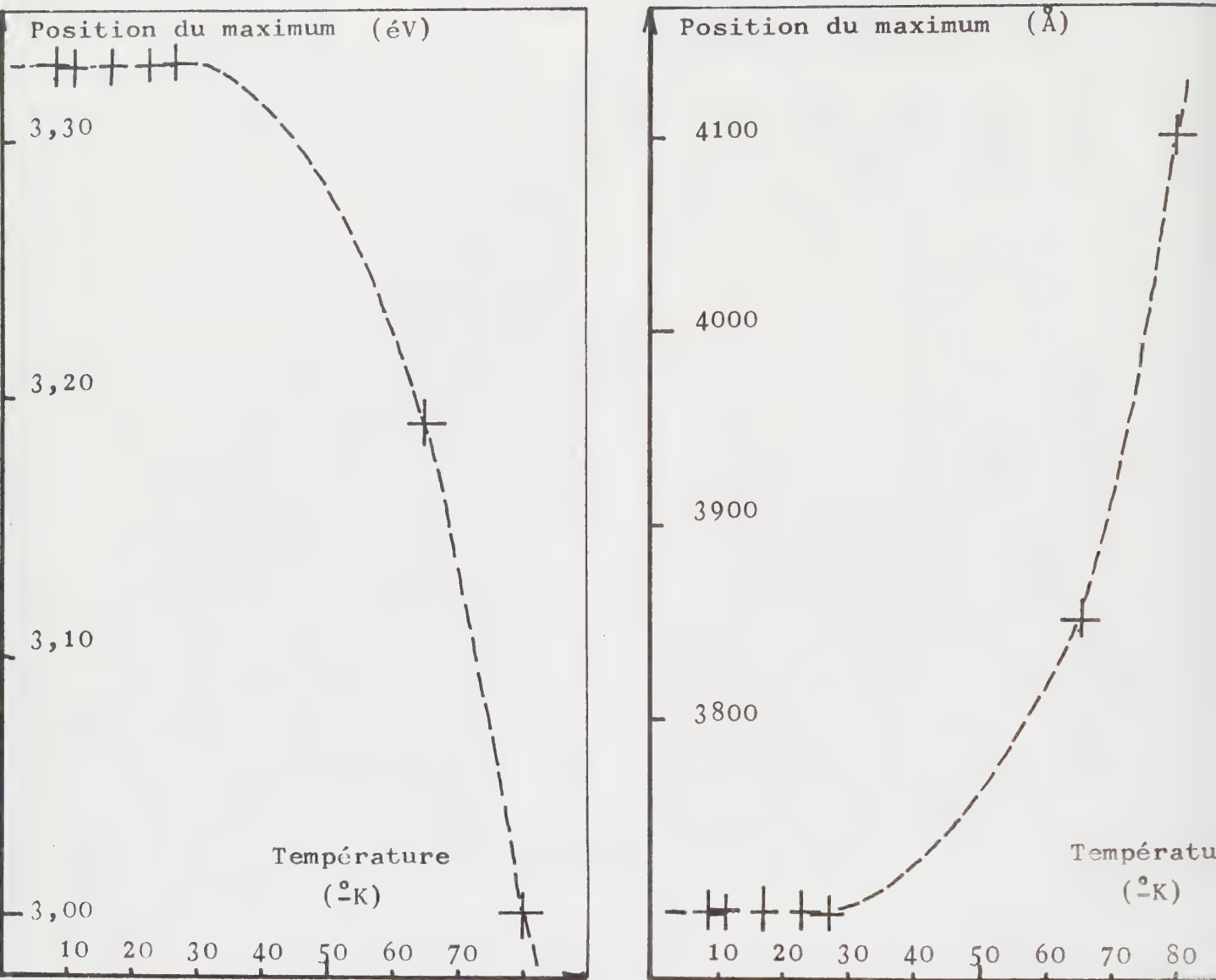


FIGURE 16 : Déplacement du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température.

| $T^{\circ}K$ | $\lambda(\text{\AA})$ | eV   |
|--------------|-----------------------|------|
| 8,4°         | 3700                  | 3,32 |
| 11           | 3700                  | 3,32 |
| 17           | 3700                  | 3,32 |
| 23           | 3700                  | 3,32 |
| 27           | 3700                  | 3,32 |
| 65           | 3850                  | 3,19 |
| 80           | 4100                  | 3,00 |

Tableau 2

Position du maximum

On voit apparaître un déplacement de la bande en fonction de la température. La position du maximum est tracée tableau 2 et figure 16.

On peut, à priori, penser à quatre causes différentes pour interpréter ce phénomène.

La bande interdite du fluorure de magnésium, du fait de la dilatation du réseau, subit une variation de 0,5 eV (Ref. 55) entre 0°K et 300°K.

Cette variation se produisant essentiellement au dessus de 100°K, il est peu probable qu'elle contribue pour une bonne part à la dérive de la position du maximum. Notons cependant que dans le même domaine de température (25°K - 100°K) Facey et Sibley (Ref. 56) observent une variation d'environ 0,02 eV sur la bande F vers 4,90 eV, 0,002 eV sur la bande M vers 3,34 eV et pratiquement 0 eV sur l'émission correspondante.

La deuxième raison peut être un couplage de l'émission avec les phonons longitudinaux. D'après les calculs de Katiyar et Krishnan (Ref. 50) et de Mostoller (Ref. 57), un ordre de grandeur pour la fréquence de tels phonons est  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  soit une énergie de  $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . Le décalage observé entre 30°K et 80°K étant de 0,3 eV, il faut faire intervenir approximativement 5 phonons si cette cause est unique. Ce chiffre n'est pas absolument prohibitif, il est cependant trop élevé pour être entièrement vraisemblable et ce processus n'intervient probablement que pour une part (par 1, 2 ou 3 phonons) dans la dérive de la position du maximum.

La troisième raison pourrait être l'apparition d'une mobilité de l'exciton avec la température. Une telle mobilité conduirait à des recombinaisons sur des sites privilégiés (défauts ponctuels, dislocations, impuretés), donc à diminuer la luminescence. Les données expérimentales manquent à ce sujet.

Une quatrième cause, enfin, est à rechercher dans la possibilité d'existence des trois types différents d'excitons (centres  $V_K$ ), du fait de la structure quadratique.

Il semble raisonnable de penser que le déplacement du maximum n'est pas dû à une seule de ces causes mais à une contribution non négligeable de chacune.

La largeur de la bande, environ 1 eV à mi-hauteur, quoique importante n'est pas absolument anormale pour une émission d'origine excitonique. Y contribuent cependant certainement plusieurs pics car on note une déformation de la bande du côté des grandes longueurs d'onde, surtout sensible à plus hautes températures.

Une expérience intéressante aurait été de mesurer la polarisation des différentes parties de cette bande. Elle n'a pu être faite, ce qui est regrettable car les différents centres  $V_K$  n'ayant pas la même orientation par rapport aux directions cristallographiques, elle aurait permis d'en distinguer les contributions.

## 5 - 2 Variation de la luminescence avec température

L'un des plus grands succès de la théorie de Pooley, par rapport aux mécanismes de création de défauts proposés

antérieurement est d'expliquer la dépendance en température de la production des centres F dans les halogénures alcalins (surtout dans KI) en dessous de  $100^{\circ}\text{K}$ .

Pour examiner dans quelle mesure cette théorie s'applique au fluorure de magnésium, il est essentiel de connaître la variation de la luminescence intrinsèque et du phénomène complémentaire de formation de F avec la température.

L'émission sous irradiation a donc été suivie pendant le réchauffement du cryostat, puis pendant son refroidissement afin, d'une part, de vérifier que le phénomène est reproductible, d'autre part qu'aucune production de thermoluminescence ne trouble les mesures. La longueur d'onde observée est  $3600 \text{ \AA}$  fente ouverte au maximum.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 et la figure 17.

On constate que le signal dû à la luminescence sort vraiment du bruit de fond en dessous de  $100^{\circ}\text{K}$ , et que le palier semble atteint à  $65^{\circ}\text{K}$ .

L'intensité de la luminescence est portée sur cette figure en unité arbitraire. Afin de présenter sur une même courbe les résultats obtenus au DERTS et ceux obtenus au CEA, ces derniers ont été ramenés à une valeur moyenne égale à celle obtenue au palier entre 55 et  $65^{\circ}\text{K}$ .

Du fait que la mesure se fait à longueur d'onde fixée ( $3600 \text{ \AA}$ ) et que la bande se déplace avec la température, la courbe qu'on obtiendrait en suivant la luminescence au maximum de l'émission serait, en tenant compte des points à 65 et  $80^{\circ}\text{K}$  connus, décalée de 2 ou  $3^{\circ}$  vers les températures plus élevées.

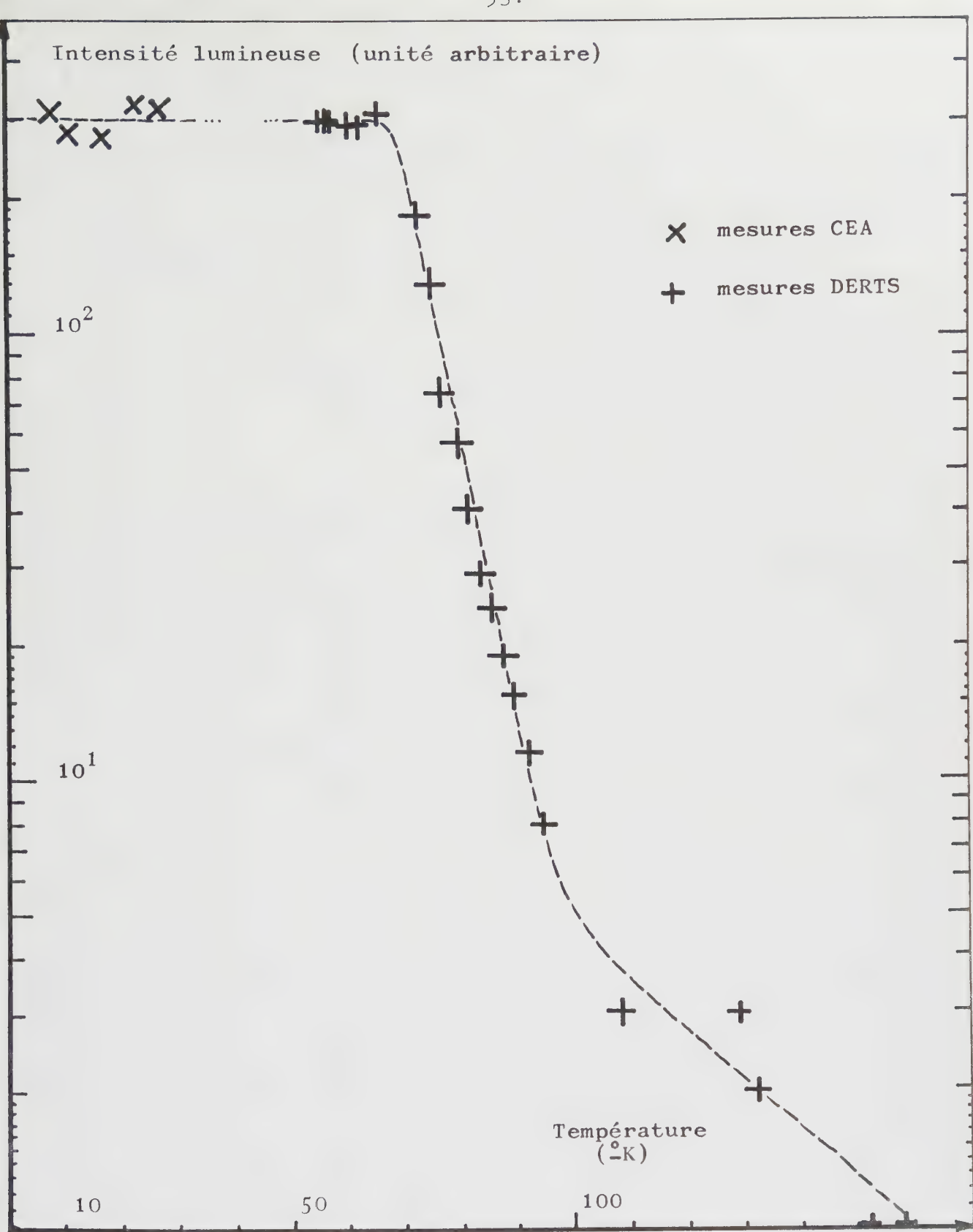


FIGURE 17 : Variation de l'intensité émise à 3600 Å en fonction de la température.

| Amplitude à 3600 Å exprimée en unité arbitraire | Température<br>°K |
|-------------------------------------------------|-------------------|
| a) <u>En dessous de 30°K</u>                    |                   |
| 302,56                                          | 8,4               |
| 283,04                                          | 11                |
| 275,7                                           | 17                |
| 319,6                                           | 23                |
| 317,2                                           | 27                |
| b) <u>au dessus de 30°K</u>                     |                   |
| 1                                               | 158               |
| 1                                               | 152               |
| 2                                               | 132               |
| 3                                               | 129               |
| 3                                               | 108               |
| 8                                               | 94                |
| 11,5                                            | 91,5              |
| 15,5                                            | 89                |
| 19                                              | 87                |
| 24,5                                            | 85                |
| 29                                              | 83                |
| 41                                              | 81                |
| 57                                              | 79                |
| 75                                              | 76                |
| 130                                             | 74                |
| 185                                             | 72                |
| 310                                             | 65                |
| 290                                             | 62                |
| 290                                             | 60                |
| 295                                             | 57                |
| 300                                             | 56                |
| 295                                             | 55                |

Tableau 3

Variation de la luminescence  
avec la température

Cette quantité est négligeable ici car elle est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures dues aux résistances de contact thermique.

### 5 - 3 Variation de l'intensité de la luminescence en fonction du débit de dose

Des processus entièrement différents pourraient intervenir si des interactions entre plusieurs excitons se produisaient. La variation de l'intensité de la luminescence en fonction du débit de dose, donc du nombre d'excitons présents simultanément dans le cristal, a donc été étudiée.

Au CEA, le changement de débit était obtenu en faisant varier intensité A du courant dans la bobine de contrôle de la focalisation, c'est-à-dire le diamètre du faisceau. Les résultats obtenus pour 20 tirs à 8,4°K sont consignés dans le Tableau 4.

| Courant de focalisation A (Ampère) | Diamètre de la tâche irradiée<br>cm | Surface irradiée<br>cm <sup>2</sup> | Débit de dose<br>MeV/(cm <sup>3</sup> .s) | Courbe intensité et surface de la bande émise<br>(cm <sup>2</sup> ) |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 3                                  | 0,2                                 | 3,14 10 <sup>-2</sup>               | 4,95 10 <sup>20</sup>                     | 13,3                                                                |
| 2,2                                | 0,8                                 | 5,05 10 <sup>-1</sup>               | 3,10 10 <sup>19</sup>                     | 13,5                                                                |

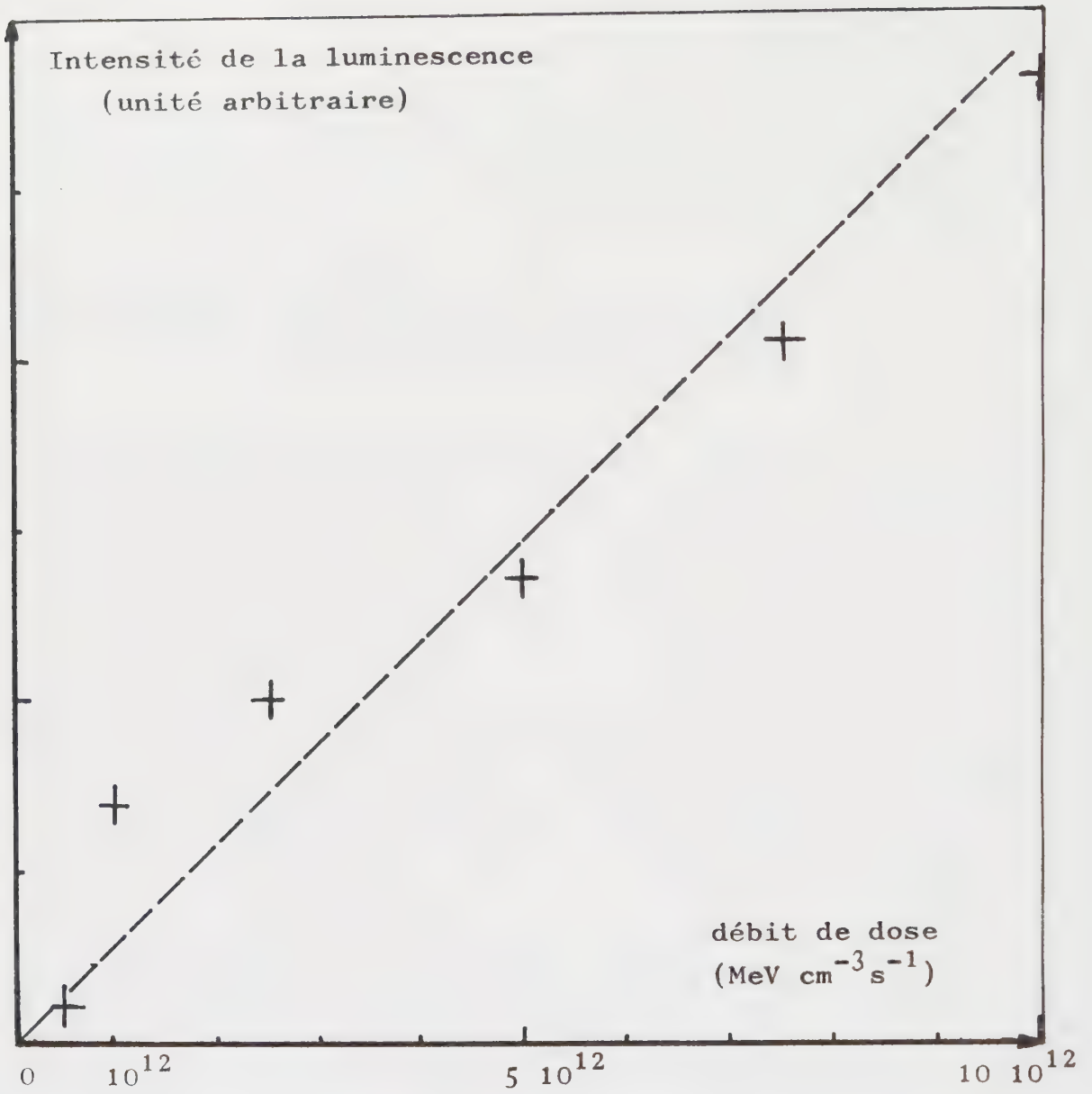


FIGURE 18 : Variation de l'intensité émise à  $3600 \text{ \AA}$  en fonction du débit de dose.

| Débit $e^-/\text{cm}^2/\text{s}$ | Intensité<br>Unité arbitraire | Débit de dose<br>$\text{MeV}/\text{cm}^3/\text{s}$ |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|
| 5 $10^{10}$                      | 10                            | 5 $10^{11}$                                        |
| $10^{11}$                        | 70                            | $10^{12}$                                          |
| 2,5 $10^{11}$                    | 100                           | 2,5 $10^{12}$                                      |
| 5 $10^{11}$                      | 135                           | 5 $10^{12}$                                        |
| 7,5 $10^{11}$                    | 205                           | 7,5 $10^{12}$                                      |
| $10^{12}$                        | 280                           | $10^{13}$                                          |

Tableau 5

Variation avec le débit de  
dose (azote)

On constate que pour une même énergie totale absorbée, une multiplication par environ un facteur 50/3 de la surface irradiée n'entraîne pas de variation significative de l'énergie totale émise sous forme lumineuse. En supposant qu'à cette variation de surface correspond une multiplication du débit de dose par le facteur inverse 3/50, on peut donc conclure que l'intensité lumineuse émise par unité de volume est proportionnelle au débit de dose.

Même pour des débits aussi élevés que  $4,95 \cdot 10^{20}$  MeV/(cm<sup>3</sup>.s) soit  $2,5 \cdot 10^{12}$  rads/s, il ne semble pas y avoir d'interaction entre les différents excitons. Il est vrai, que les trous étant auto piégés, il faut s'attendre à ce que ces derniers soient très petits.

Au cours des expériences faites au DERTS des tirs à différents débits de fluence, à la température de l'azote liquide, ont été faits. L'énergie des électrons incidents était de 1,7 MeV, la variation de débit de dose obtenue simplement en changeant le courant faisceau.

Le domaine exploré allait de  $5 \cdot 10^{10}$  e<sup>-</sup>/(cm<sup>2</sup>.s) à  $10^{12}$  e<sup>-</sup>/(cm<sup>2</sup>.s) ce qui correspond à des doses moyennes d'environ  $5 \cdot 10^{11}$  MeV/(cm<sup>3</sup>.s) à  $10^{13}$  MeV/(cm<sup>3</sup>.s). On peut noter qu'il s'agit d'une gamme complètement différente de celle obtenue au CEA. Le résultat est cependant le même, à savoir que l'intensité de l'émission lumineuse (en unité arbitraire toujours) est proportionnelle au débit de dose (fig.18).

On peut donc supposer qu'il n'y a pas d'interactions entre les excitons, même à la température de 80°K. Il y a donc peu de chances pour qu'ils soient mobiles à cette température et pour que la dérive du maximum de l'émission puisse leur être attribuée.

## 6 - COMPARAISON DE LA CATHODOLUMINESCENCE ET DE LA FORMATION DE CENTRES F

### 6 - 1 Résultats des irradiations

Puisque la luminescence est, suivant la théorie de Pooley, le processus complémentaire de la formation de défauts, il convient de suivre l'évolution de la bande F, dans les mêmes conditions que celles où la luminescence a été observée, dans les différents domaines de températures.

Les irradiations ont été faites à l'énergie de 1,7 MeV et le débit de fluence de  $3,6 \cdot 10^{11} \text{ e}^-/(\text{cm}^2.\text{s})$  auquel correspond un débit de dose moyen d'environ  $3,5 \cdot 10^{12} \text{ MeV}/(\text{cm}^3.\text{s})$ .

Les températures choisies de façon à cerner au mieux la zone de transition luminescence-recombinaison a-radiative, sont :

70°K, où le maximum de luminescence est presque atteint ;

80°K où se trouve à peu près le 1/10 de la luminescence maximum ;

130°K où la luminescence n'est plus observée.

D'autre part, dans un cryostat différent permettant la mesure de transmission avec référence, une irradiation avait été faite dans des conditions presque analogues (énergie de 1,3 MeV, même débit de fluence) à 170°K.

L'ensemble de ces résultats est porté figure 19. On peut constater que les courbes obtenues à 70 et 80°K, c'est-à-dire

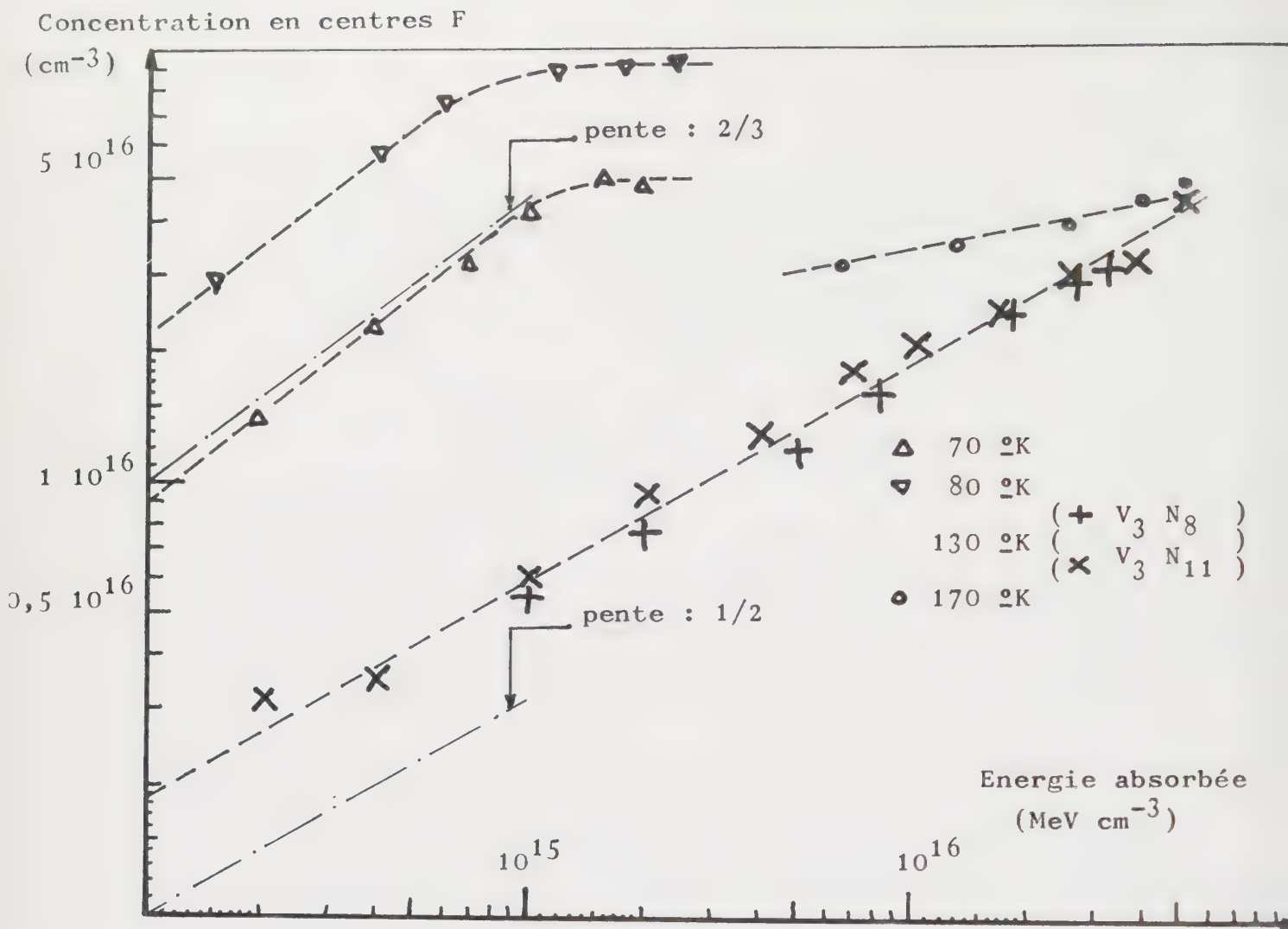


FIGURE 19 : Courbes de dégradation obtenues à différentes températures.

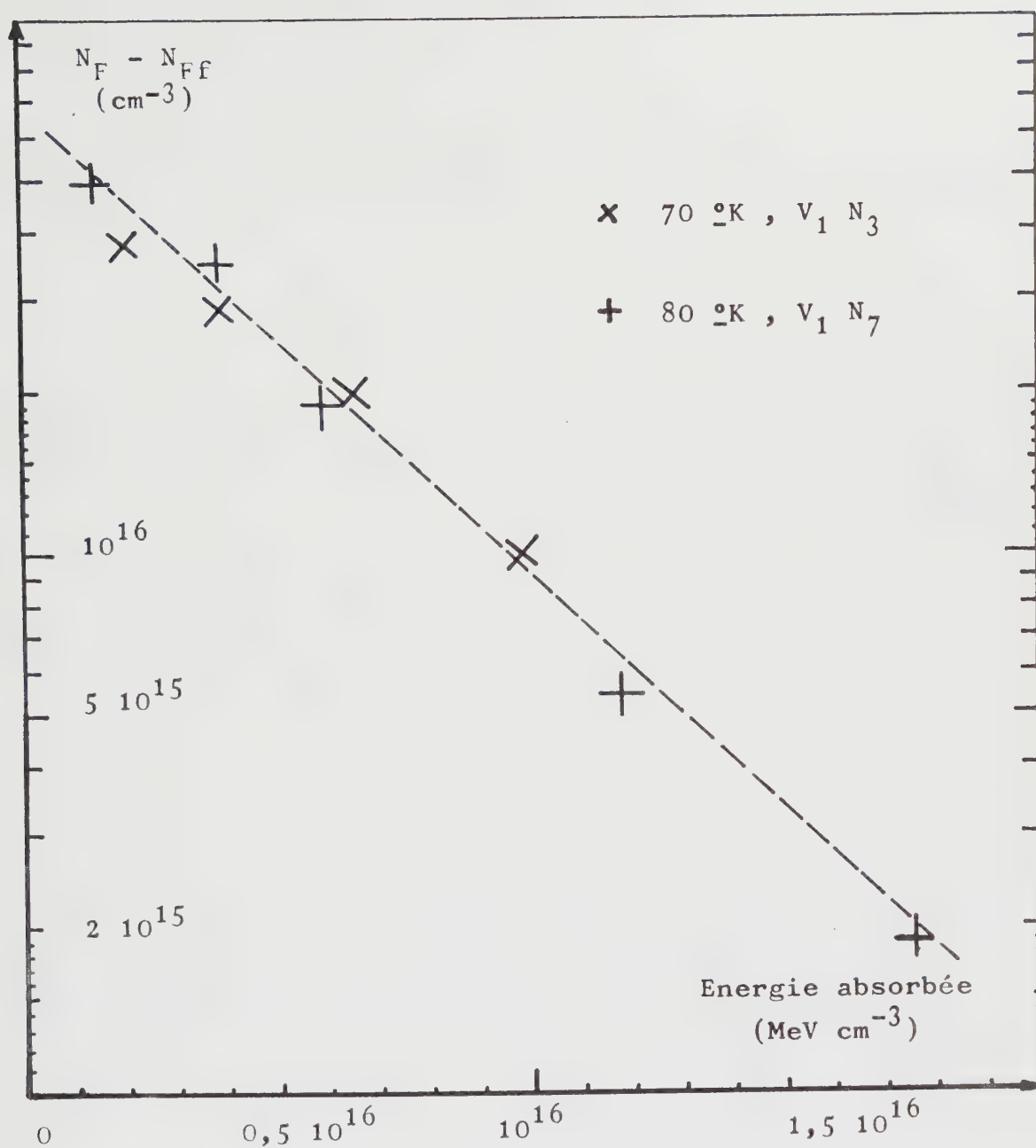


FIGURE 20 : Variation de la quantité "concentration en F à saturation moins concentration en F à l'instant considéré" en fonction de la dose.

lorsque la luminescence existe, montrent un comportement identique où une saturation apparaît nettement. Sur la figure suivante on voit qu'une loi du type

$$n_F = n_{FS} (1 - \exp(-Cste \times E))$$

où  $n_F$  est la concentration en centres F,  $n_{FS}$  cette quantité à saturation, E la dose absorbée, décrit convenablement l'évolution de  $n_F$ .

Deux échantillons ont été irradiés à 130°K, le  $V_3 N_{11}$  et  $V_3 N_8$ , qui ont donné les mêmes résultats. La courbe obtenue semble vérifier une loi puissance, du type

$$n_F = Cste \times E^{0,5}$$

Pour une même dose absorbée, le nombre de centres F produits croît lorsque la température s'élève de 70 à 80°K, puis il diminue énormément entre 80 et 130°K avant de s'élever un peu entre 130 et 170°K. A 300°K il est bien supérieur aux valeurs précédentes.

## 6 - 2 Remarques

Sur la vue de ces courbes on peut être amené à conclure qu'il y a effectivement un changement de mécanismes de création à l'extinction de la luminescence. Les centres créés en dessous de 100°K ne l'étant qu'en des endroits privilégiés (impuretés, défauts, etc...) d'où l'obtention d'une saturation. Les centres créés au dessus de 100°K le seraient par le mécanisme de Pooley dans l'ensemble du volume du matériau, et leur cinétique serait décrite par une loi puissance du fait des différentes interactions entre défauts.

Il convient d'être prudent, pour différents motifs, avant d'avancer cette conclusion.

La formation des centres F dans le  $\text{MgF}_2$  irradié en dessous de  $20^\circ\text{C}$  a déjà été étudié par Sibley et Facey (Ref.48) et par Buckton et Pooley (Ref. 58). Les températures explorées sont résumées tableau 6.

| Pooley<br>Buckton | Sibley<br>Facey | DETS |
|-------------------|-----------------|------|
| 5°K               | 5°K             |      |
| 50                |                 |      |
|                   |                 | 70°K |
| 80                | 80              | 80   |
| 132               |                 | 130  |
| 164               |                 |      |
|                   |                 | 170  |
|                   | 200             |      |
| 225               |                 |      |
|                   | 232             |      |
| 250               |                 |      |
|                   | 273             |      |
| 300               | 300             | 300  |

Tableau 6

Ces irradiations n'ont pas été effectuées en liaison avec des études de cathodoluminescence. Les résultats trouvés sont, aux dispersions facilement explicables par la disparité d'approvisionnement près, en concordance sur les points suivants :

- l'obtention d'une saturation à 80°K,
- une croissance de l'efficacité de production entre 160 et 300°K.

Par contre, Pooley et Buckton notent une saturation pour les échantillons irradiés à 132°K jusqu'à  $2 \cdot 10^{16}$  MeV/cm<sup>3</sup>, contrairement à ce que nous avons obtenu. Devant ce fait, observé sur un premier échantillon, une deuxième irradiation a été décidée qui a d'ailleurs confirmé le résultat précédent (fig. 19).

Une saturation est également produite à 164°K, selon ces auteurs. On peut noter cependant que Pooley (communication privée) ne l'a pas observé sur des échantillons irradiés par protons, et qu'il interprète ceci comme une production complémentaire de défauts par chocs directs.

Plusieurs raisons peuvent être avancées, quant à l'origine de ce désaccord entre les résultats de Pooley et les nôtres.

Parmi celles mettant en causes nos conditions expérimentales, citons :

- l'absence d'un faisceau optique de référence, impliquant l'hypothèse (vérifiée, mais sait-on jamais ?) de la stabilité de l'ensemble ;

- éventuellement le dépôt progressif d'un contaminant provoquant une absorption à  $2500 \text{ \AA}$ , ce qui est tout de même une coïncidence assez peu probable ;

- une mauvaise estimation de la température.

En effet celle-ci est mesurée à l'aide d'une diode AsGa (Cf. § 3-2-1) implanté dans le cryostat, près de -mais non sur- l'échantillon. Le contact thermique entre la masse et l'échantillon se fait par pressage sur une surface relativement faible, puisque le centre de l'échantillon est dégagé de manière à permettre les mesures d'émission et de transmission. La différence de température entre la masse et l'échantillon a été estimée à, au plus, une dizaine de degrés. Si elle était, en fait, de l'ordre d'une quarantaine de degrés, les résultats deviendraient cohérents avec ceux de Pooley mais plus avec ceux obtenus avec un autre cryostat à  $170^\circ\text{K}$ . D'autre part, la résistance de contact thermique, si elle était très mauvaise, dépendrait fortement du serrage. Or l'étude de la cathodoluminescence en fonction de la température n'a pas montré de décalages avec les différents échantillons (donc serrages).

On peut remarquer de toute façon que, dans ce cas, la comparaison avec la luminescence reste intégralement valable, puisque faite dans les mêmes conditions.

Une autre cause au désaccord pourrait être la disparité entre les provenances des échantillons, donc par exemple les taux d'impuretés et de dislocations.

D'autre part, la différence de comportement, si elle existe, ne s'accompagne pas d'une variation notable de l'efficacité de production.

## 7 - CONCLUSIONS

---

La cathodoluminescence à basse température du  $\text{MgF}_2$  a été mise en évidence.

Elle se traduit par une émission très large, de près d'un millier d'Angströms, au voisinage de  $4000 \text{ \AA}$ .

L'intensité de cette bande dépend de la température. Pratiquement stable en dessous de  $65^\circ\text{K}$ , elle décroît d'un facteur 40 entre  $65$  et  $100^\circ\text{K}$ , et est inexistante au delà de  $125^\circ\text{K}$ .

La position de cette bande dépend également de la température. Cet effet peut être dû à un déplacement global alors très important ou à une variation relative de différentes composantes, par exemple les émissions propres à chacun des 4 types de centres  $V_K$ .

L'intensité de la luminescence est proportionnelle, dans le domaine exploré qui s'étend environ de  $5 \cdot 10^{11} \text{ MeV cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ MeV cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , au débit de dose. Il ne se produit donc pas d'interaction entre les trous auto-piégés.

Une certaine anti-correlation entre la cathodoluminescence et la production de défauts apparaît entre  $70$  et  $80^\circ\text{K}$ , domaine de température où l'intensité de la luminescence chute d'un facteur à peu près égal à 4 et le nombre de centres  $F$ , pour une même dose, se multiplie par un facteur 2.

On peut espérer trouver une extension à cette anti-correlation dans la différence de cinétique qui apparaît, entre les zones de température ( $T \leq 80^\circ\text{K}$ ) où la luminescence

persiste et où la dégradation se sature et celles ( $T > 130^\circ\text{K}$ ) où la luminescence n'existe plus et où la dégradation suivrait une loi puissance.

En fait l'évolution du nombre de défauts avec la température, qui fait apparaître une diminution de la quantité de centres F entre 80 et  $130^\circ\text{K}$ , laisse à penser que la mobilité d'un élément (exciton ou interstitiel) intervient alors, comme on l'observe d'ailleurs pour KI quoique plus loin de la limite de luminescence.

Le mécanisme permettant la formation des défauts dans le  $\text{MgF}_2$  semble bien commencer par une simple ionisation et être en liaison avec la cathodoluminescence intrinsèque. Il relève donc d'un modèle de la lignée de ceux dérivés des descriptions de Pooley.

A ce titre, et comme il se singularise par une structure ne permettant pas des séquences de collisions de focalisation sur de grandes distances, donc par un découplage entre la première étape d'absorption-conversion de l'énergie et la deuxième de séparation de la paire F-H, il pourra faire office de "pierre de touche" pour les améliorations au modèle de Pooley qui sont encore nécessaires.

On peut remarquer que, du point de vue de l'anti-correlation entre la cathodoluminescence et la création de F, le  $\text{MgF}_2$  se situe entre le KI (forte anti-correlation) et le KCl (anti-correlation floue), plus près de ce dernier. Il faut donc s'attendre à ce que les phénomènes secondaires dûs à la mobilité de l'interstitiel aient une grande importance.



REFERENCES

1. HOBBS, HUGHES, POOLEY - Proc. Roy. Soc. A 332, 167 (1973)
2. LUTY - Zeit. für Physik 153, 247 (1958)
3. SWANK, BROWN - Phys. Rev. 130, 34 (1963)
4. EUWEMA, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 133, A 1724 (1964)
5. UETA, KONDO, YOSHINARI - Jour. Phys. Soc. Jap. 26-4, 1000 (1969)
6. UETA, KONDO, YOSHINARI - Proceedings of 1971 International Conference on Color Centers - Reading, Abst. 173
7. KONDO, HIRAI, UETA - Jour. Phys. Soc. Jap. 33, 151 (1972)
8. ITOH, SHARMA, SMOLUCHOWSKI - Proceedings of 1965 International Symposium on Color Centers - Urbana, Abst. 95, p. 78
9. F. SEITZ - Rev. Mod. Phys. 26,7 (1954)
10. F. SEITZ - Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1946)
11. H.W. ETZEL, S.G. ALLARD - Phys. Rev. Letters 2, 452 (1959)
12. H. THOMAS - Ann. Physick 38, 601 (1940)
13. W. MARTIENSSEN - Zeits. für Phys. 131, 488 (1952)

14. J. ROLFE - Phys. Rev. Letters 1, 56 (1958)
15. J.H. CRAWFORD - Proceedings of 1960 Conference on Color Centers Luminescence - Turin
16. ALVAREZ RIVAS, LEVY - Phys. Rev. 162, 816 (1967)
17. Y. FARGE - Journal de Physique , Colloque C9-34, C9-475 (1973)
18. J.M. CABRERA, F. AGULLÓ-LÓPEZ - Journal de Physique C9-34, C9-253 (1973)
19. VARLEY - Nuc. Eng. 1, 130 (1954)
20. VARLEY - Nature 174, 886 (1954)
21. VARLEY - Jour. Phys. Chem. of Solids 23, 985 (1962)
22. R.L. PLATZMAN - Symposium on Radiobiology, John Wiley New York, (1952)
23. HOWARD, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 116, 1069 (1959)
24. DEXTER - Phys. Rev. 118, 934 (1960)
25. C.C. KLICK - Phys. Rev. 120, 760 (1960)
26. SMOLUCHOWSKI - Proc. Braz. Acad. Sciences (1966)
27. HOWARD, VOSKO, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 122, 1406 (1961)
28. GIBSON, GOLAUD, MILGRAM, VINEYARD - Phys. Rev. 120, 1229 (1960)

29. WILLIAMS - Phys. Rev. 126, 70 (1962)
30. ITOH - Phys. Stat. Sol. 30, 199 (1968)
31. BALARIN - Kernergie 7, 434 (1964)
32. POOLEY - Sol. Stat. Comm. 3, 241 (1965)
33. POOLEY - 1965 International Symposium on Color Centers - Urbana, Abd. 150, p. 116 (1965)
34. POOLEY - Proc. of the Phys. Soc. 87, 245 (1966)
35. POOLEY - Proc. of the Phys. Soc. 87, 257 (1966)
36. HERSH - Phys. Rev. 148, 928 (1966)
37. HUANG, RHYS - Proc. Roy. Soc. A 204, 406 (1950)
38. SMOLUCHOWSKI, LAZARETH, HATCHER, DIENES - Phys. Rev. Lett. 27, 1288 (1971)
39. ITOH, SAIDOH - Jour. Phys. Soc. Jap. 29, 156 (1970)
40. ITOH, SAIDOH, HOSHI - Sol. Stat. Comm. 13, 431 (1973)
41. ITOH, SAIDOH, HOSHI - Journal de Physique, Colloque C9-34, C9-101 (1973)
42. G. GIULIANI - Journal de Physique, Supp. 8-9, C4-175 (1967)
43. J.D. COMINS - Phys. Stat. Sol. 33, 445 (1969)
44. Marian E. HILLS, W.R. McBRIDE - Jour. Chem. Phys. 40, 2053 (1964)

45. DUNCANSON, STEVENSON - Proc. Phys. Soc. 72, 1001 (1958)
46. R.F. BLUNT, M.I. COHEN - Phys. Rev. 153-3, 1031 (1967)
47. J.L. KOLOPUS, J.T. LEWIS, W.P. UNRUH, L.G. NELSON -  
Jour. Phys. C : Sol. St. Phys. 4, 3007-14 (1971)
48. W.A. SIBLEY, O.E. FACEY - Phys. Rev. 174-3, 1076 (1968)
49. M. ROMERO - CR/02/40/72 - Publication DERTS
50. R.S. KATIIYAR, R.S. KRISHNAN - Canadian Jour. of Phys.  
45, 3079 (1967)
51. C. BENOIT - Journal de Physique 31, 1005 (1970)
52. J. BOURRIEAU, R. SCHUTTLER - NT/02/24/71 - Publication  
DERTS
53. M. ROMERO - NT/02/29/72 - Publication DERTS
54. A. BONNOT, J.M. DEBEVER, J. MANUS - Sol. Stat. Comm.  
10, 173 (1972)
55. W.R. HUNTER - Electro Opt. Syst. Design, p. 17 Nov. 1973
56. O.E. FACEY, W.A. SIBLEY - Phys. Rev. 186-3, 926 (1969)
57. MOSTOLLER - Jour. Phys. Chem. Sol. 32, 2449 (1971)
58. M.R. BUCKTON, D. POOLEY - Jour. Phys. C: Sol. Stat.  
Phys. 5, 1553 (1972)

## CHAPITRE V

DEGRADATION PAR IRRADIATION :

LES PROCESSUS SECONDAIRES



## INTRODUCTION

Dans les halogénures alcalins, et il y a lieu de penser qu'il en est de même dans le fluorure de magnésium, la création de paires électrons-trous par irradiation déclenche un mécanisme qui aboutit à la création d'un centre F et d'un interstitiel éloignés de quelques distances interatomiques.

Selon les événements considérés et les corps étudiés, cette séparation est telle que ces deux défauts complémentaires restent ou non en interaction. Dans le premier cas il peut y avoir soit une recombinaison immédiate, mise en évidence par les expériences du groupe de UETA (Réf. 1), soit la formation de paires liées mais stables à la température d'irradiation, donc observables. Dans le deuxième cas, un centre F et un interstitiel libres sont créés et l'élément le plus mobile (l'interstitiel) peut, au-dessus d'une certaine température, diffuser pour aller se faire capturer soit par l'un quelconque des F présents dans le cristal, reconstituant ainsi le réseau parfait, soit par un piège laissant statistiquement un F stable et observable.

L'importance du rôle des interstitiels dans les processus secondaires du mécanisme de création de défauts a été présentée par Varley (Réf. 22) et Itoh, Royce et Smoluchowski (Réf. 23), soulignée par Sonder et Sibley (Réf. 4) et étudiée par Sonder (Réf. 5, 6, 7 et 8).

Selon toute vraisemblance, ces effets secondaires sont responsables de l'allure de la cinétique de dégradation, c'est-à-dire de la courbe représentant l'évolution du nombre de centres F en fonction de l'énergie absorbée par le cristal soumis à l'irradiation.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude du comportement des interstitiels.

Dans la première partie, les différents développements donnés à l'idée de Sonder sont exposés; une attention particulière y est prêtée au modèle de Farge (Réf. 12 et 13) qui concerne les paires F-H séparées et aux résultats de Pooley et Buckton (Réf. 9) pour le  $\text{MgF}_2$  et de Hayes (Réf. 10 et 11) pour le  $\text{CaF}_2$  et le  $\text{SrF}_2$ , qui concernent surtout les paires liées.

Dans la deuxième partie, les résultats que nous avons obtenus pour le  $\text{MgF}_2$  lors de ré-irradiation de cristaux contenant des centres M sont présentés. L'interprétation qui leur est donnée est une conséquence directe du modèle de Farge, montrant ainsi qu'il s'applique également aux halogénures alcalino-terreux comme le  $\text{MgF}_2$ .

# 1 - LES DIFFERENTS MODELES

## 1 - 1 Généralités, Modèle de Pooley

La cinétique de dégradation dépend du corps considéré, de la température à laquelle est faite l'irradiation, de la teneur en impuretés, de la perfection cristalline de l'échantillon et du débit de dose.

A la température ambiante, dans le KCl, Mitchell, Wiegand et Smoluchowski (Réf. 14, 15) observent aux faibles doses pour les faibles débits de dose, une courbe présentant une croissance rapide puis une amorce de saturation se traduisant par un palier, puis à nouveau une croissance plus rapide, linéaire. Aux débits plus élevés le palier tend à disparaître jusqu'à l'obtention d'une courbe dont la variation est monotone et qui ne dépend plus beaucoup de l'intensité.

Pour les doses plus élevées une loi en puissance 0.5 de la dose est observée.

L'effet des impuretés est fonction de la température, il est généralement nul à 4°K.

De nombreuses tentatives (Réf. 16) de description et de prévision de la cinétique de dégradation ont été faites. Beaucoup cherchaient à rattacher l'évolution de la courbe à une variation du taux de création de défauts. Mitchell, Wiegand et Smoluchowski (Réf. 15) ont décrit le comportement du KCl à température ambiante sous différents débits de dose dans un modèle où ils établissaient une distinction entre les lacunes pré-existantes qui se transformaient en centres F par capture d'électrons et celles créées par l'irradiation. Ce

modèle supposait, ce qu'on sait maintenant être faux, que les défauts primaires produits par l'irradiation sont des lacunes d'ions halogènes et non des centres F.

Pooley, en même temps qu'il exposait des détails du mécanisme de création de défauts qu'il proposait, s'est intéressé à ce problème (Réf. 17, 18). Il a fait remarquer que la mobilité au-dessus d'une certaine température du centre  $V_K$  qui est à l'origine de la formation de la paire lacune-interstitiel, pouvait l'amener à se recombinaison soit au niveau d'une impureté ou d'une dislocation, soit au voisinage d'un centre F déjà existant, et qu'alors les défauts ne se forment pas. Cette hypothèse analysée par Goldstein (Réf. 19 et 20) conduit, lorsque la concentration  $n_F$  en centres F est suffisamment élevée, à une variation vérifiant  $n_F = k D^{0,5}$  où D est la dose, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Le facteur de proportionnalité k doit dépendre de l'intensité.

Nouailhat, Hermann, Guillot et Pinard (Réf. 21) ont analysé certains de leurs résultats dans ce sens.

Cette interprétation est en concurrence directe avec les modèles où l'élément mobile qui conditionne principalement la cinétique est l'halogène interstitiel (centre H) ou la lacune (centre  $F^+$ ).

Le centre  $V_K$  et le centre H ont des orientations le long de la direction cristallographique  $[110]$  et des configurations quasi moléculaires très proches. Les températures à partir desquelles l'un ou l'autre peuvent être considérés comme mobiles sont voisines et ne peuvent constituer un facteur permettant de trancher entre les divers modèles.

## 1 - 2 Modèle de Farge

### 1-2-1 Description du modèle

Durand, Farge et Lambert (Réf. 12) ont étudié de façon détaillée la création des centres F dans le fluorure de lithium entre 77 et 600°K. Ils ont, en particulier, observé que pour des concentrations  $N_F$  en centres F suffisamment élevées l'évolution de celles-ci est du type  $N_F = k D^{0,5}$  ou D est la dose, et que l'irradiation produit dans le cristal la formation d'agrégats de taille suffisante pour provoquer la diffusion des rayons X.

Ils ont interprété leurs résultats avec un modèle où l'irradiation par un débit de dose I produit KI paires F-H libres.

Les interstitiels H diffusent dans le cristal et vont se recombiner soit avec des pièges saturables, soit avec des pièges non saturables en nombre constant, soit avec des centres F. Ces derniers sont supposés fixes.

Soit  $K_1$  la probabilité par unité de temps de capture d'un H par un F,  $K_2$  celle par un piège,  $N_P$  la concentration en pièges. La concentration  $N_I$  en interstitiels libres sous irradiation et leur temps de vie T sont alors :

$$N_I = KI (1 - \exp - (K_1 N_F + K_2 N_P)t) / (K_1 N_F + K_2 N_P)$$

$$T^{-1} = K_1 N_F + K_2 N_P$$

En écrivant que les centres F observables sont en nombre égal à celui des M capturés par les pièges, l'évolution du nombre de F est donnée par :

$$K_1 N_F^2 / 2 + K_2 N_P N_F = K I K_2 N_P t$$

Si, comme c'est le cas dans le domaine étudié, la concentration en centres F est assez élevée :  $K_1 N_F \gg K_2 N_P$

l'équation devient

$$N_F = (2K N_P K_2 I t / K_1)^{0,5}$$

ou, comme

$$I t = D,$$

$$N_F = (2K N_P K_2 / K_1)^{0,5} D^{0,5}$$

De plus, on obtient :

$$N_I = KI / (K_1 K_F + K_2 N_P)$$

Farge (Réf. 13) a étudié plus en détail le début de la courbe, lorsque les pièges saturables sont en nombre non négligeable et les centres F en nombre faible. Une simulation sur ordinateur lui permet de retrouver théoriquement les allures de courbes de dégradation signalée par Mitchell, Wiegand et Smoluchowski.

Il s'est également intéressé aux très hautes concentrations en centres F. Dans ce cas un nombre important de centres  $\alpha$  (ou  $F^+$ ), c'est-à-dire de F ionisés par l'irradiation, existe. Ces centres étant mobiles vont se recombiner avec les interstitiels piégés et une pseudo-saturation apparaît.

#### 1-2-2 Conséquences du modèle : disparition des centres M sous ré-irradiation

Schnatterly et Compton (Réf. 23) ont remarqué dans le KCl que les centres M en excès disparaissaient lors d'une ré-irradiation. Ce fait est interprétable par le modèle de Farge. En effet, les centres M en concentration  $N_M$  sont assimilables chacun à deux centres F qui se recombinent au hasard

avec les interstitiels libres, de la même façon que les autres centres F dans le cristal. On observe donc :

$$d N_M = -K_3 N_M N_I dt$$

Si on admet que  $N_F$  varie peu pendant la disparition des M, et avec la même condition  $K_1 N_F \gg K_2 N_P$  que précédemment, on doit donc observer

$$N_M = N_{M0} \exp(-K_3 K I (t-t_0) / K_1 N_F)$$

où  $N_{M0}$  est la concentration en M au temps  $t_0$

soit 
$$N_M = N_{M0} \exp - \alpha E_a$$

avec  $E_a$ , énergie absorbée =  $D(t-t_0)$

$$\alpha = K_3 K / K_1 N_F$$

Le centre M étant formé de deux centres F accolés, l'ordre de grandeur est respecté quand on pose  $K_3 = 2K_1$ .

L'étude de la disparition des centres M sous irradiation permet alors de calculer KI, c'est-à-dire de remonter au taux de création de paires libres. Des expériences à différentes températures faites dans le LiF montrent qu'on peut associer à K une énergie d'activation de 0,11 eV, qui est également l'ordre de grandeur de l'énergie de migration de l'interstitiel. Sonder (Réf. 8) trouve dans KCl une énergie de 0,07 eV qu'il associe à l'énergie moyenne d'interaction entre éléments d'une paire F-M après création.

Le modèle de Farge et celui de Pooley-Goldstein se juxtaposent et expliquent des résultats identiques (allure de la cinétique) à partir de prémisses totalement différentes, chacun négligeant les phénomènes qui sont la base de l'autre. On peut cependant remarquer qu'il n'y a rien, dans le second, qui justifie une disparition des centres M avec une constante de temps inversement proportionnelle à la concentration en centres F.

### 1-2-3 Les pièges non-saturables

Les calculs faits par les auteurs supposent qu'existent des pièges non-saturables, dont le nombre et la section efficace de capture d'un interstitiel restent constants pendant l'irradiation. Sonder et Walton (Réf. 24) ont montré par des mesures de conductivité thermique que de grands agrégats se forment sous irradiation dans le KCl. Les agrégats d'interstitiels ne doivent pas être à trois dimensions mais sous forme de boucles.

Ces boucles d'interstitiels ont été mises en évidence par observation directe au microscope électronique par Hobbs, Hughes et Pooley (Réf. 25).

Les corps étudiés sont KCl, KBr, KI et NaCl. Le comportement à différentes températures a été suivi et la diminution de taille des boucles avec la température soulignée. L'ordre de grandeur en est environ 100nm de diamètre.

Les boucles ont un vecteur de Burgers  $b = \frac{1}{2} a <110>$  où  $a$  est le paramètre réticulaire. Le plan de la boucle est compris entre les plans du réseau (001) et (101).

On peut rapprocher de ceci les résultats antérieurs de Barber (Réf. 26 et 27) obtenus avec du  $MgF_2$ . L'auteur remarque sous irradiation par le microscope électronique, la formation

de boucles de dislocation qu'il attribue à des défauts ponctuels qui pourraient être des lacunes, quoiqu'alors leur mobilité soit surprenante ... Ses travaux datent de 1966, avant l'étude détaillée du fluorure de magnésium par Sonder et Sibley et avant le développement de l'idée que les interstitiels sont des éléments non négligeables dans la formation des défauts.

Le plan des boucles observées par Barber est de type (011), les vecteurs de Burgers correspondant de type

$b = \frac{1}{2} a \langle 011 \rangle$  (rappelons que dans le  $MgF_2$ ,  $[\bar{0}11]$  et  $[101]$  sont équivalentes entre elles mais pas à  $[110]$ ). Leur diamètre est d'environ 100  $\mu m$ .

L'auteur note également aux températures assez élevées - c'est-à-dire à la température ambiante avec des intensités fortes - l'apparition de précipités plans.

Les mesures de la susceptibilité magnétique du  $MgF_2$  très fortement irradié par Van den Bosch (Réf. 33) laissent supposer la présence de fluor sous forme moléculaire analogue à une phase fluide.

### 1 - 3 Autres Développements

#### 1-3-1 Travaux de Sonder

Sonder (Réf. 5) a traité les équations de départ, identiques, de manière différente de celle adoptée par Farge.

Il a d'une part cherché les solutions asymptotiques : variation de  $N_F$  en puissance 0,5 de la dose pour les temps longs et en puissance 1 du temps et 0,5 de l'intensité pour les temps assez courts; d'autre part simulé l'évolution des centres sur un calculateur analogique.

Le but de l'auteur était, par comparaison avec ses résultats expérimentaux dans KCl, d'estimer les différents paramètres.

Le calcul a débouché sur une contradiction. Pour rendre compte du fait que l'intensité de la radiation n'a expérimentalement pas d'influence sur la concentration en F, il faut attribuer au paramètre "taux de recombinaison mutuelle F-H" une valeur minimum incompatible avec la valeur maximum qu'il doit avoir pour que l'ordre de grandeur de  $N_F$  soit correct.

Dans le cas où le piègeage se ferait par formation de di-interstitiels, l'intensité de la radiation n'aurait pas d'influence aux temps courts. Par contre la solution aux temps longs ne décrirait pas les résultats expérimentaux.

La conclusion de Sonder est que la mobilité de l'interstitiel doit être beaucoup plus élevée que celle à laquelle on s'attend ou qu'il est nécessaire d'introduire dans le modèle les phénomènes dûs à l'action des impuretés sur l'état de charge donc la mobilité des défauts.

La variation du taux de création de défauts libres avec la température a été attribuée par Sonder (Réf. 8) à la nécessité de franchir des barrières d'énergie de hauteur croissante avec la distance pour séparer complètement les deux membres de la paire F-H nouvellement créée.

### 1-3-2 Autres points

Dans le modèle de Farge, la ré-irradiation de cristaux contenant des centres M permet de remonter au taux de création de défauts libres qui est alors trouvé dépendant de la température. Une énergie d'activation lui est alors associée. Il existe d'autres possibilités pour expliquer l'influence de la température. Elles sont discutées, pour KCl et KBr, par Comins (Réf. 28 et 29).

La première de ces autres possibilités est que l'hypothèse de Pooley sur la réduction de la production de défauts par l'augmentation de la mobilité des centres  $V_K$  est bonne. Comins a calculé que les résultats qu'il a obtenus sont en accord semi-quantitatif avec les prédictions de ce modèle.

La deuxième est que la mobilité des centres à lacunes ( $\alpha$  ou  $F^+$  et  $F'$  ou  $F^-$ ) intervient, comme Crawford (Réf. 30) l'affirme. Ce modèle est également en accord avec les mesures sur KCl et KBr.

La troisième a été suggérée à Comins par Treacy et Royce. C'est le dépiégeage des interstitiels. Elle n'est pas compatible avec ce qu'on sait de la variation avec la température de la stabilité des centres V.

La quatrième est proposée par Comins et tient compte de ses observations sur l'évolution de la forme de la bande V (bande d'absorption associée aux interstitiels). Elle consiste en un changement de la nature des centres interstitiels avec la température. Elle explique le changement de forme de la bande d'absorption mais pas l'apparition d'une énergie d'activation associée au phénomène.

L'étude expérimentale de l'influence de l'intensité sur la cinétique de dégradation a été faite à 80°K dans le KBr par Guillot et Pinard (Réf. 31). Ils trouvent une loi en puissance 0,5 de la dose dans les cristaux impurs et en puissance supérieure de la dose pour les cristaux purs. Cette différence est interprétée en supposant que les pièges des cristaux impurs sont de nature extrinsèque et ont une action à longue portée donc indépendante du nombre d'interstitiels déjà capturés, alors que les pièges des cristaux purs sont formés par ces interstitiels agglomérés et ont une section efficace qui dépend de leur taille.

Le problème des fortes concentrations en centres F a été également abordé par Van den Bosch (Réf. 32). Cet auteur montre, par des considérations s'appuyant sur la définition d'un volume d'interaction où un interstitiel nouvellement créé trouve automatiquement son anticentre et se recombine, qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir la mobilité de centres à lacunes,  $F^+$  et autres, comme l'a fait Farge, pour retrouver la saturation de la courbe de dégradation aux concentrations élevées.

### 1-3-3 Travaux d'Agulló-López

Agulló - López et Jacque (Réf. 34 et 35) ont repris, en les modifiant, les équations de départ de Farge et de Sonder. Ils ont supposé que les pièges non saturables n'existent pas au départ et qu'ils se forment pendant l'irradiation, à la base par capture mutuelle de deux interstitiels, puis par agglomération d'autres interstitiels sur ce noyau.

Pour les temps courts, la solution étudiée par Sonder pour résoudre le problème de l'influence de l'intensité de la radiation est retrouvée.

Pour les temps longs, les concentrations en F et en pièges déjà existants sont telles que le nombre d'interstitiels libres est faible et que pratiquement aucun autre piège ne se forme, ce qui correspond à la solution de Farge.

Ce modèle permet, de plus, de retrouver l'évolution avec l'intensité du palier observé par Mitchell, Wiegand et Smoluchowski dans la courbe de dégradation. L'effet de la température y est inclus, non pas par l'intermédiaire du taux de création de défauts, mais par l'introduction d'une énergie

d'activation dans les taux de capture des interstitiels par les pièges saturables, les pièges non saturables et pour la formation de di-interstitiels. Cette énergie d'activation est celle associée à la diffusion des centres H.

Ce modèle est donc qualitativement très intéressant. Il demande cependant une analyse plus quantitative des paramètres inclus et des résultats obtenus.

#### 1 - 4 Cas des halogénures alcalino-terreux à basses températures

Aussi longtemps que les défauts libres sont concernés, on ne voit pas pourquoi les modèles proposés pour la cinétique des halogénures alcalins - que l'élément mobile soit le centre  $V_K$ , l'interstitiel H ou la lacune  $F^+$  - ne vaudraient pas pour les halogénures alcalino-terreux.

Pooley et Buckton (Réf. 36) soulèvent un problème supplémentaire en remarquant que, puisqu'il n'existe pas de direction où les collisions peuvent se produire et former un centre F et un interstitiel bien séparés, de nombreuses paires liées doivent être formées. Réciproquement, le chemin pour aller de sites en sites étant assez compliqué, les recombinaisons doivent être difficiles et les paires liées relativement stables.

Le comportement du  $MgF_2$  en fonction de la température, qui est assez spécial, est expliqué par les auteurs à partir de cette idée.

Ils observent que les courbes de dégradation à 5°K, 50°K, 225°K, 250°K et 300°K sont normales, alors que celles à 80°K, 132°K et 164°K présentent une saturation. Dans le même matériau, Sibley et Facey (Réf. 37) obtiennent des cour-

bes qui à 5°K semble se saturer (seul le début de la courbe est tracé), à 80°K se sature, à 200°K, 232°K, 273°K et 300°K croissent de façon monotone. Sibley et Facey montrent également que les centres F produits à 5°K subissent partiellement une guérison irréversible par élévation de température du cristal irradié vers 80°K, et que les centres restant guérissent vers 180°K. Pour notre part, nous obtenons une saturation à 70 et 80°K, une production basse mais non saturée à 130°K.

L'analyse faite par Buckton et Pooley part de l'hypothèse de base que les interstitiels sont créés à une distance telle qu'il leur faut franchir un col d'énergie  $E_1$  pour se recombiner avec le F, et un col d'énergie  $E_2$ , avec  $E_2 > E_1$ , pour être libres dans le cristal. L'état électronique de ces interstitiels doit être excité de sorte que les taux de recombinaison et de dissociation sont proportionnels à l'intensité d'irradiation.

A basses températures, les recombinaisons comme les dissociations sont négligeables et les F observés sont ceux participant aux paires. Le calcul donne une croissance linéaire qui n'est d'ailleurs pas vérifiée par l'expérience.

Aux hautes températures les taux sont élevés, de sorte que seuls les F séparés des H sont vus. Le taux de création des F libres est alors

$$\frac{dN_F}{dt} = k_p I \frac{k_d \exp - E_2/kT}{k_d \exp - E_2/kT + k_r \exp - E_1/kT}$$

où  $N_F$  est la concentration en centres F,  $k_p$  le taux de création de paires par unité de dose absorbée,  $k_d$  et  $k_r$  les taux

de séparation et de recombinaison et  $I$  l'intensité. La cinétique doit être conditionnée par les phénomènes secondaires.

Aux températures intermédiaires, la loi de variation trouvée est

$$N_F = \frac{k_p}{h(T)} (1 - \exp - h(T)It)$$

où  $h(T)$  est une fonction de la température  $T$  et des énergies  $E_1$  et  $E_2$ . La courbe correspondante montre une saturation et est indépendante de l'intensité.

Ce modèle donne donc une bonne description qualitative du comportement du  $MgF_2$ . On peut cependant remarquer qu'il exige des processus de recombinaison et de séparation qu'ils soient induits par l'irradiation. On voit mal à ce moment pourquoi les températures de transitions entre les différents domaines d'irradiation correspondent à celles observées pour les variations importantes du nombre de centres  $F$  lors de réchauffement d'échantillons irradiés à 5°K (Réf. 37). Ce dernier phénomène serait mieux expliqué par la présence de deux types de centres interstitiels de stabilité différente.

Une description proche de celle de Buckton et Pooley pour le  $MgF_2$ , quoique moins détaillée, a cependant été avancée par Hayes (Réf. 38 et 39) pour expliquer le comportement un peu semblable du  $CaF_2$ , qui se colore à basses températures et très mal à l'ambiante, et du  $SrF_2$ . Il semblerait aussi selon le même auteur que l'irradiation par électrons y produise à la fois des ions et des atomes interstitiels.

1 - 5 Résumé

Différents modèles sont donc utilisables pour décrire la cinétique de dégradation des halogénures alcalins et halogénures alcalino-terreux.

Parmi ceux intéressant les températures voisines de l'ambiante, il y a, pour schématiser, celui de Pooley où l'élément mobile est le centre  $V_k$ , celui de type Crawford où c'est le centre  $F^+$  et celui de Farge où c'est le centre H. Aucun d'entre eux ne peut réellement expliquer l'ensemble des phénomènes mais le plus complet est certainement celui de Farge.

L'un des points les plus spectaculaires de ce modèle, point encore mal exploité, est l'interprétation qu'il permet de la disparition des centres M sous ré-irradiation, avec une constante de temps inversement proportionnelle à la concentration en centres F.

Il est donc utile de vérifier si son domaine d'application va jusqu'aux halogénures alcalino-terreux, au  $MgF_2$  en particulier où le problème risque d'être compliqué par le fait que l'on ignore la nature exacte des interstitiels.

## 2 - RE-IRRADIATION DE CENTRES M DANS LE $\text{MgF}_2$

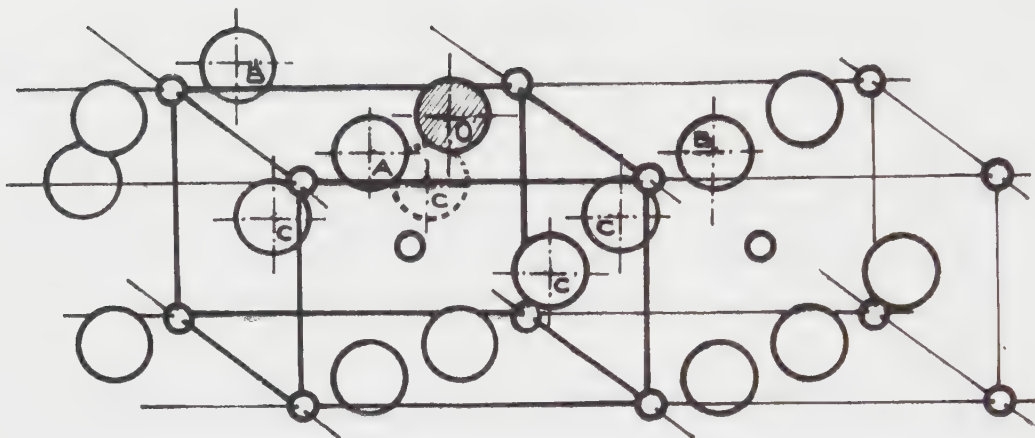
### 2 - 1 Généralités sur les conditions expérimentales

Le modèle de Farge prévoit que le nombre de centres M en excès dans un cristal subit pendant la ré-irradiation une décroissance exponentielle. Cette propriété a été vérifiée sur le LiF et le KCl.

Le  $\text{MgF}_2$ , du fait de sa structure quadratique, possède plusieurs espèces de centres M. La figure 1 montre la localisation de ces centres, encore qu'il faille se rappeler que les considérations de concentrations sont plus favorables à l'attribution de la bande d'absorption à 3200 Å à un centre de type  $\text{F}_3$  (cf. Chapitre I). Les nombres de centres sont calculés à l'aide de la formule de Smakula pour les centres F, et suivis par les densités optiques  $d_{370}$  et  $d_{400}$  pour les centres M. La transmission initiale, nécessaire à ces calculs est supposée être égale à la transmission en dehors des bandes d'absorption, prise à 3340 Å pour les centres F et à 4370 Å pour mes centres M; ceci afin de relever toutes les valeurs sur un même spectre, sans avoir à se référer à des mesures faites longtemps auparavant.

Les échantillons utilisés ont été préalablement irradiés avec des électrons d'une énergie telle que la répartition des défauts suivant la profondeur est suffisamment homogène. L'écart à la valeur moyenne de la densité n'excède pas 20% (Figure 2). Cette condition est nécessaire pour l'interprétation des résultats puisqu'ils doivent dépendre de façon non linéaire de la concentration en F. La distribution a été calculée avec une loi en puissance 0,5 de l'énergie absorbée,

FIGURE 1 : Cellules de  $Mg F_2$  avec indication de quelques sites M.



| Repère | Symétrie | Position du pic d'absorption (Å) | Nombre d'orientations possibles, l'un des F étant fixé |
|--------|----------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| OA     | D 2 h    | 3200 (?)                         | 1                                                      |
| OB     | C 2 h    | 3700                             | 2                                                      |
| OC     | C 1      | 4000                             | 8                                                      |

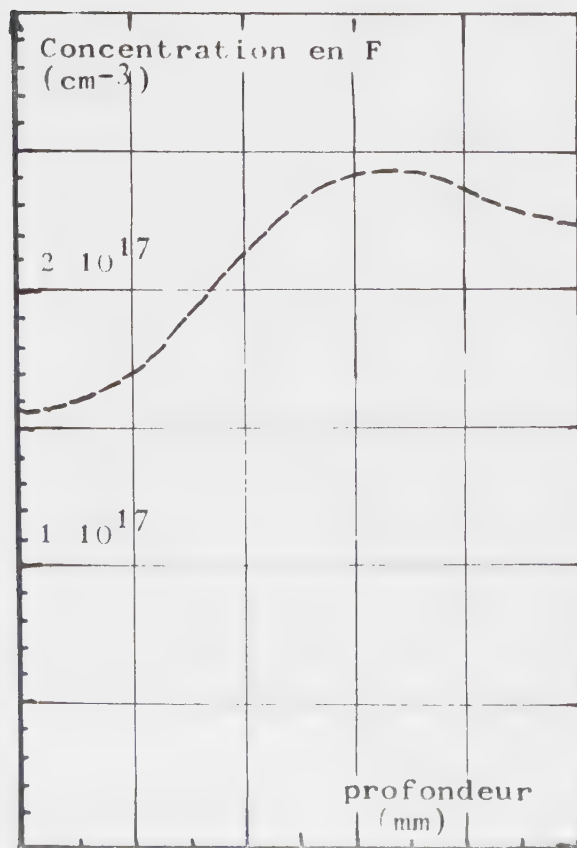


FIGURE 2 : Répartition des F en fonction de la profondeur, calculée pour  $V_1 N_{10}$

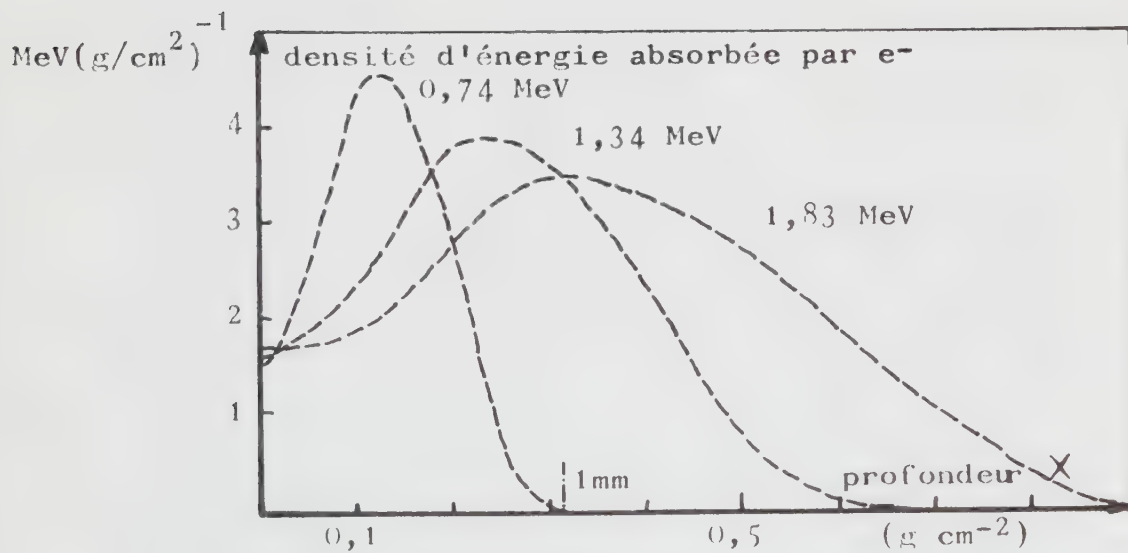
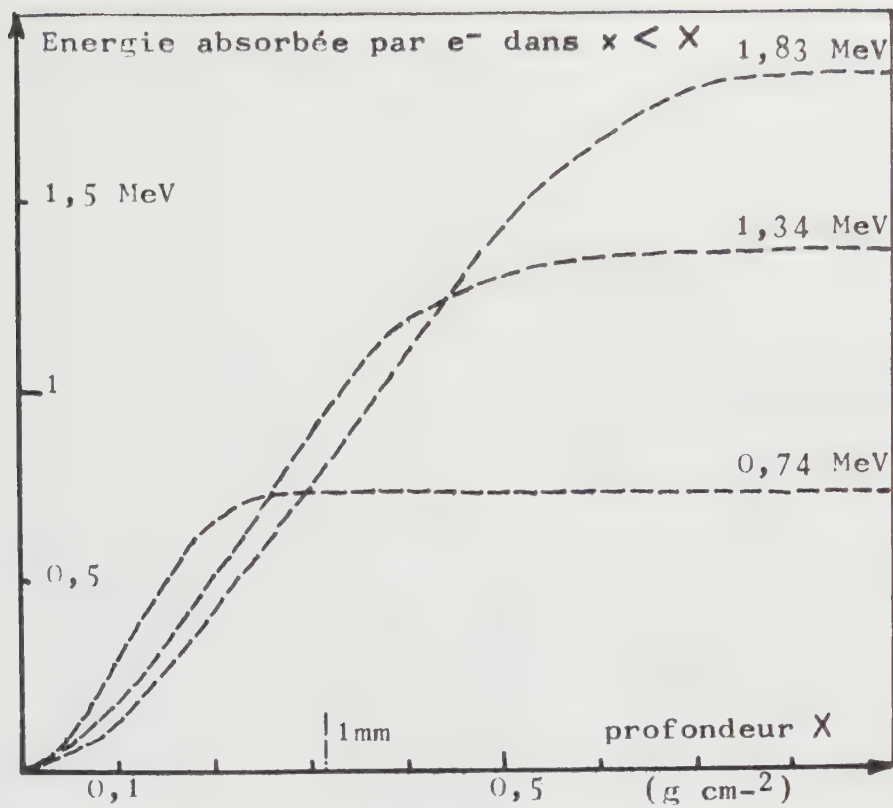


FIGURE 3

- Energie absorbée dans l'épaisseur  $x$  par des électrons incidents de diverses énergies.
- Répartition de cette énergie absorbée.

à partir de la répartition de dose (Figure 3) obtenue par une méthode de Monte Carlo tenant compte des diffusions multiples (Réf. 38).

Tous les échantillons ont une concentration comprise entre  $1,8$  et  $1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour les centres F simples et entre  $2,1$  et  $2,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en tout, F participant aux centres M inclus, mesurée avant la transformation ( $F + F \rightleftharpoons M$ ).

Les irradiations créant les F ayant été effectuées généralement plus d'un an auparavant, la formation des centres M a été obtenue simplement en laissant les échantillons dans le noir à température ambiante. La formation optique par exposition au rayonnement U.V. d'une lampe à mercure non filtrée a également été employée.

Les ré-irradiations ont été réalisées au Van de Graaff par électrons, dans la chambre CHAMOIS. Les mesures optiques ont été faites in-situ avec le spectromètre Zeiss PMQII, grâce à l'emploi d'un porte-échantillon refroidi mobile comportant une fenêtre de référence (Photo 1).

La température est relevée sur le support, au plus près de la lame. Une différence d'environ  $-5^\circ$  avec celle de l'échantillon a été supposée. Cette hypothèse est vérifiée en comparant les résultats de Sibley et Facey (Réf. 37) à la température de disparition des centres F créés à  $170^\circ \text{K}$  que nous observons.

## 2 - 2 Reproductibilité des résultats

Toutes les expériences faites pour tester le reproductibilité des résultats l'ont été à  $10^\circ \text{C}$ .



Photo 1 - Porte-échantillon refroidi permettant les mesures in-situ



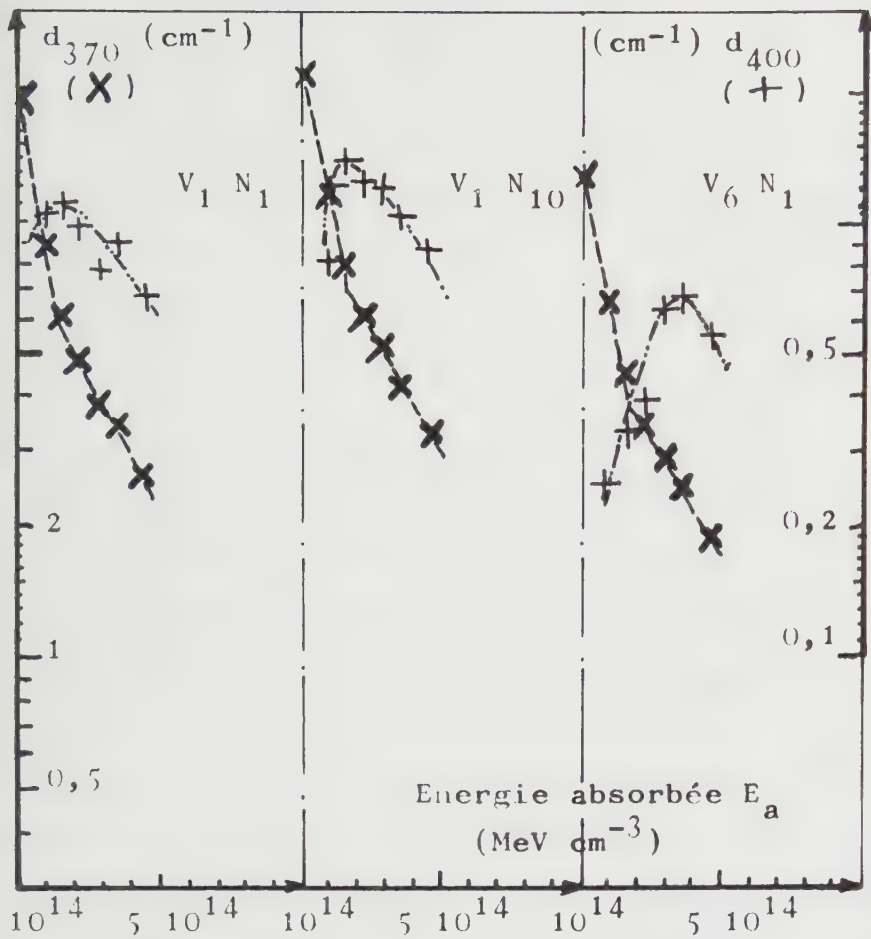


FIGURE 4

Variation des densités optiques ( $d_{370}$  et  $d_{400}$ ) à 3700 et 4000 Å en fonction de l'énergie absorbée  $E_a$ , pour plusieurs échantillons.

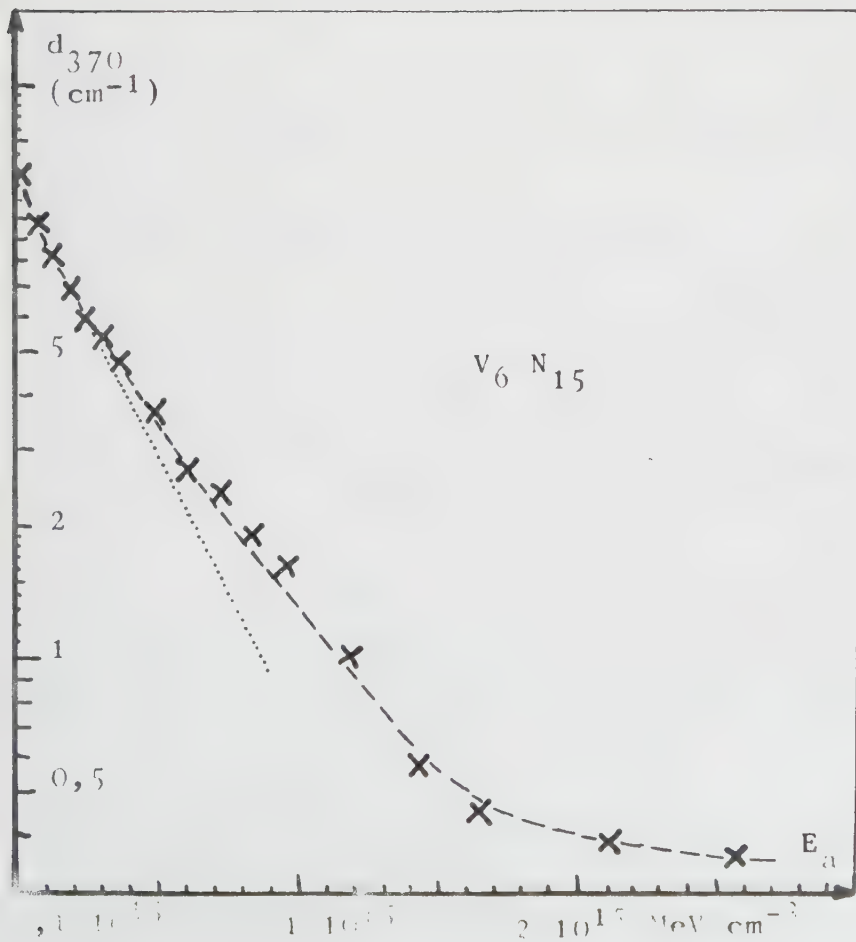


FIGURE 5

$d_{370}(E_a)$

L'irradiation est poussée jusqu'à la quasi disparition de la bande M à 3700 Å.

La première série d'irradiations a été faite avec des électrons de 1,34 MeV et un débit de fluence de  $7,10^{10} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$  sur trois échantillons :  $V_1 N_1$ ,  $V_1 N_{10}$ ,  $V_6 N_1$ . La recombinaison des centres M n'a pas été suivie jusqu'à quasi disparition, seul le début de la courbe est exploré.

La figure 4 montre les résultats obtenus. On constate que la cinétique de disparition des M ( $3700 \text{ \AA}$ ) en fonction de l'énergie absorbée  $E_a$  comporte deux parties, l'une rapide, l'autre plus lente, suivant toutes deux une loi en  $\exp - \alpha E_a$ . Les pentes sont identiques pour les trois échantillons.

La variation de  $d_{400}$  est également rapportée. On constate que la bande, quasi inexistante sur l'échantillon vieilli, commence par croître sous irradiation, puis diminue avec une loi de même type, et avec le même coefficient que les M ( $3700 \text{ \AA}$ ). Ce, dans la mesure où la faible précision à ce niveau permet d'en juger.

Au cours d'une autre série de mesures, l'exemplaire  $V_6 N_{15}$  a subi une ré-irradiation à 1,8 MeV, toujours au débit de  $7,10^{10} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ . On constate (Fig. 5) que la première partie de la courbe est analogue à celles obtenues pour les lames irradiées à 1,34 MeV, ce qui montre que dans ces domaines d'énergie, à même dose absorbée, la répartition de dose n'influence pas suffisamment pour que la variation soit décelable. D'autre part, on peut remarquer que la courbe s'écarte, après une certaine dose, de la droite prévue.

Il a ensuite été vérifié sur un même échantillon qu'une deuxième ré-irradiation donne le même résultat qu'une première (Fig. 6) et que la disparition de la bande M qui a été obtenue

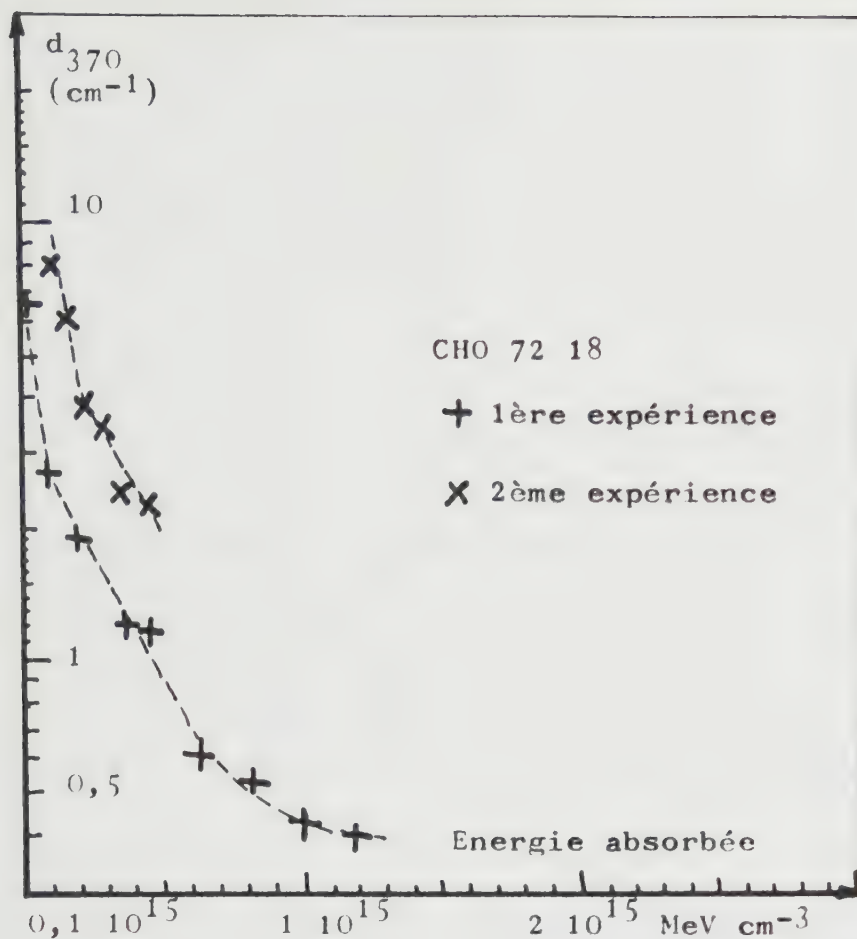


FIGURE 6

 $d_{370}$  ( $E_a$ )

Deux irradiations, séparées par une formation thermique de centres M, donnent le même résultat.

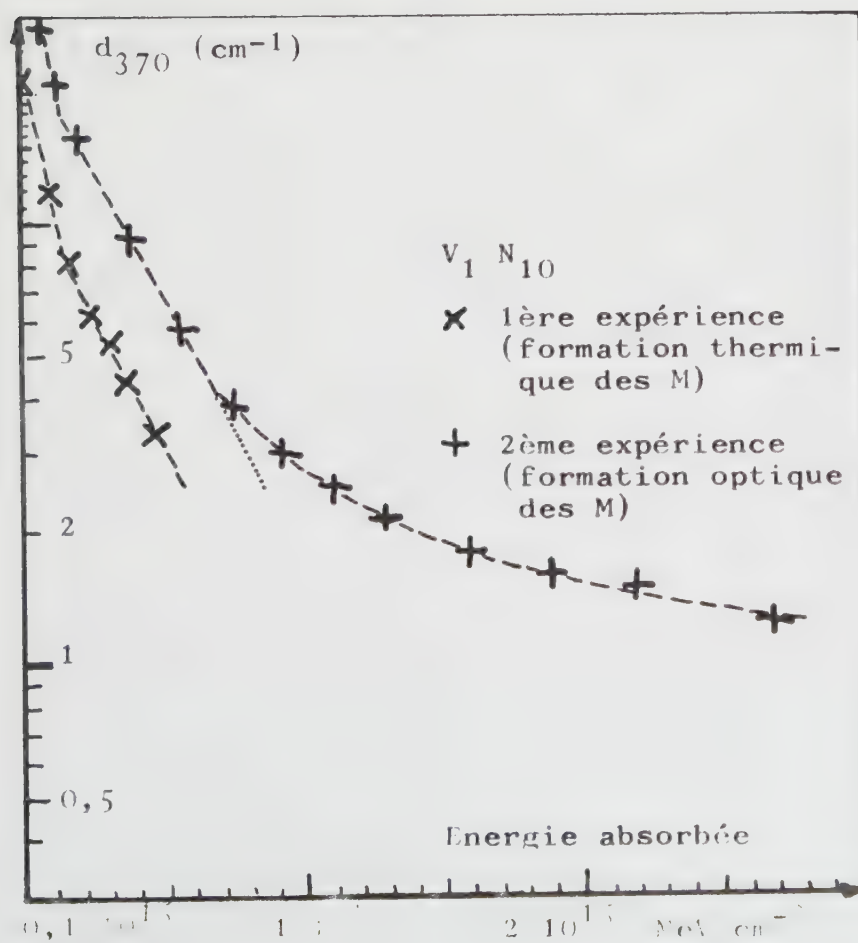


FIGURE 7

 $d_{370}$  ( $E_a$ )

Deux irradiations, séparées par une formation optique de centres M, donnent le même résultat.

par exposition U.V. obéit à la même loi lorsqu'elle est obtenue par conservation à l'ambiante dans le noir (Fig. 7). Il doit donc bien s'agir des mêmes centres.

Par contre, le point séparant les deux pentes de la courbe n'a pu être lié à aucune autre quantité physique.

## 2 - 3 Variation avec la concentration en centres F

Selon le modèle mettant en jeu les interstitiels et développé par Farge, et seulement selon ce modèle, le taux  $\alpha$  de disparition des centres M doit être proportionnel à l'inverse de la densité en centres F puisqu'on doit avoir (cf. 1-2-3) :

$$\alpha = K_3 K / K_1 N_F$$

Pour vérifier que les interstitiels libres jouent bien ce rôle prépondérant également dans le  $MgF_2$ , cette dépendance a été mise en évidence.

Une irradiation, avec des électrons de 1,9 MeV et un débit de fluence de  $10^{11} e^-/cm^2/s$ , à la température de  $-20^\circ C$ , a été faite sur l'échantillon CHO-71-9.

Cet échantillon a une densité moyenne en centres F de  $1 \times 10^{17} F/cm^3$ , dont la répartition en fonction de la profondeur est représentée figure 8.

Le résultat des mesures est porté figure 9. On peut voir que la courbe obtenue diffère de celle tracée pour  $V_1 N_5$  (Fig. 12), qui a une concentration de  $1,9 \cdot 10^{17} F/cm^3$  et a également été irradié à  $-20^\circ C$ .

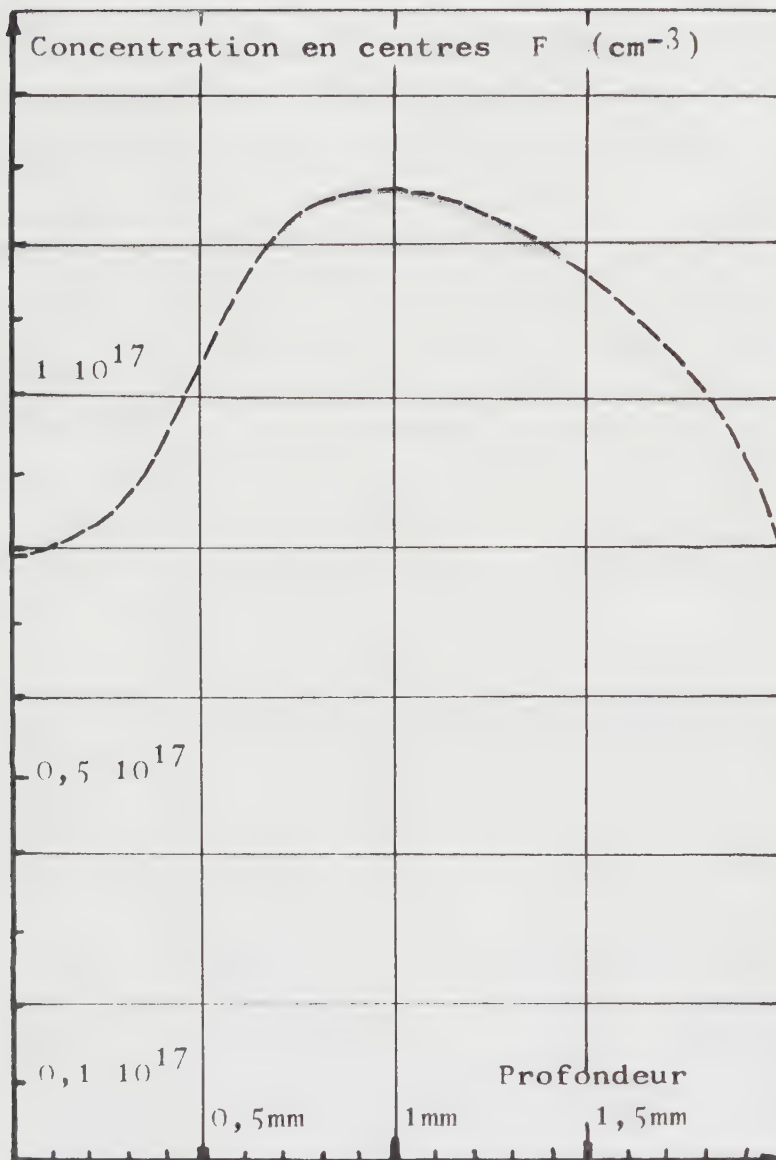


FIGURE 8 : Répartition des F en fonction de la profondeur, calculée pour CHO. 71.9

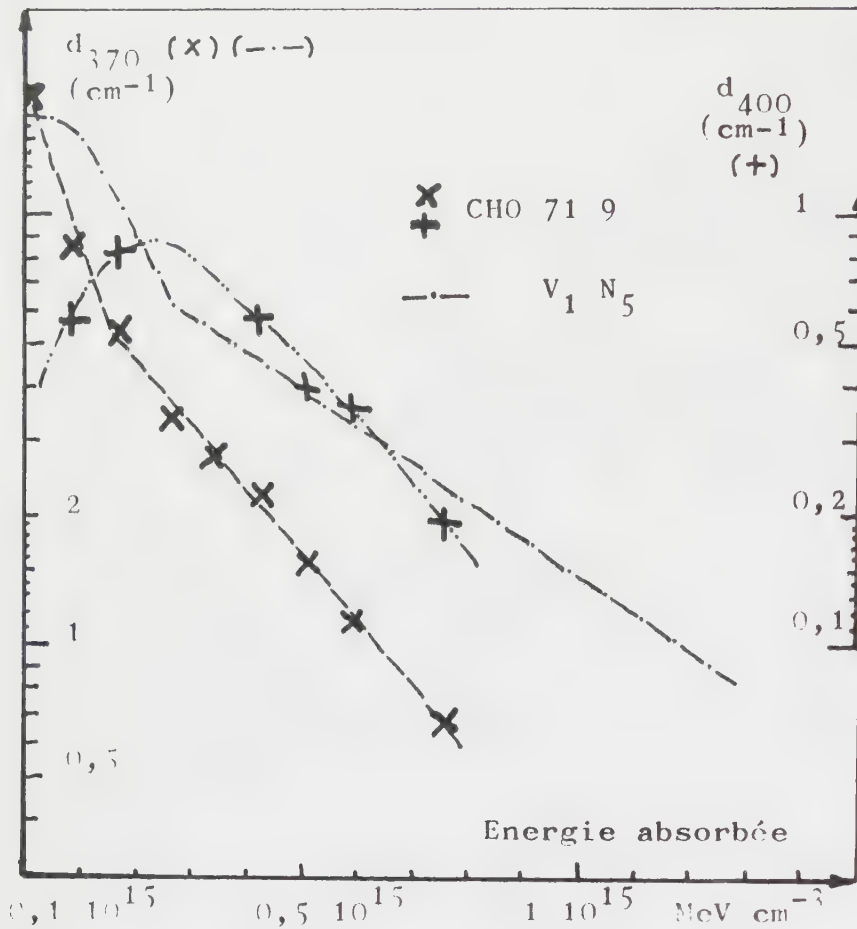


FIGURE 9

$d_{370}$  et  $d_{400}$  de  $E_a$ .

L'échantillon CHO 71 9 a une concentration en centres F de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et a été irradié à  $20^\circ \text{ C}$ .

L'échantillon  $V_1 N_5$ , irradié dans les mêmes conditions, a une concentration de  $1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Seule l'évolution de sa bande à  $3700 \text{ \AA}$  est montrée.

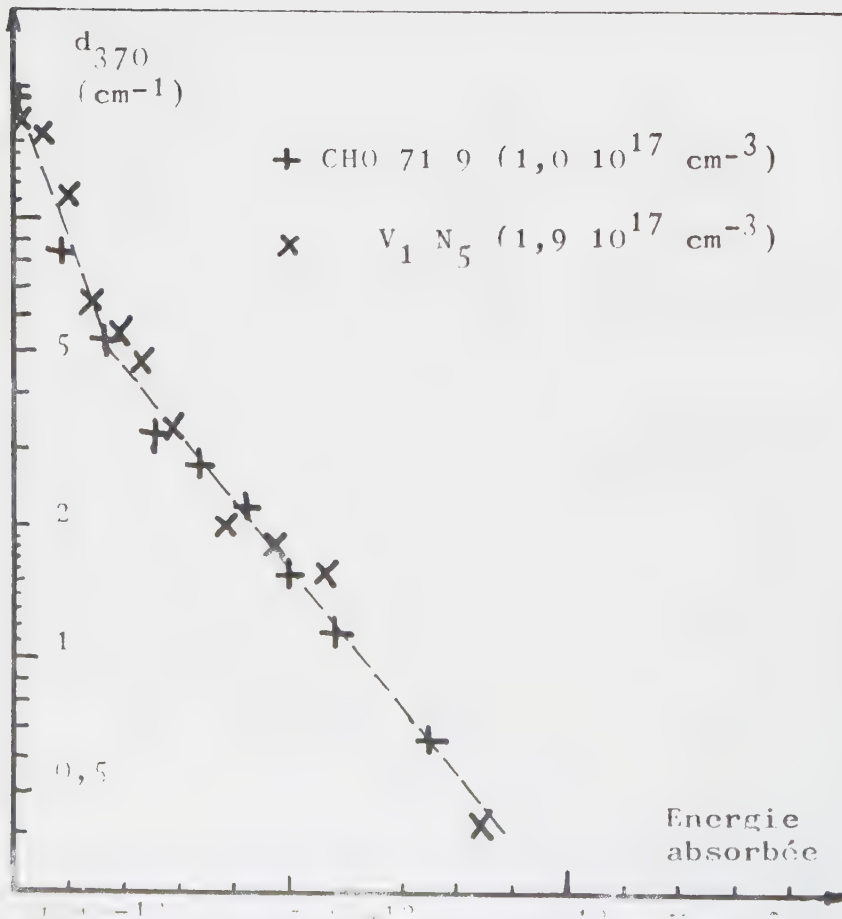


FIGURE 10

Evolution de la bande de  $3700 \text{ \AA}$  en fonction de la quantité  $E_a/N_F$  (densité d'énergie absorbée sur densité en centres F) pour l'échantillon CHO 71 9 (+) ayant une concentration en centres F de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et le  $V_1 N_5$  (X) ayant  $1,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

L'évolution de la bande M à  $3700 \text{ \AA}$  pour les deux échantillons CHO-71-9 et  $V_1N_5$  a été tracée en fonction du rapport de la densité d'énergie absorbée à la concentration en centres F (Fig. 10). Conformément au modèle, cette variable permet d'obtenir une pente identique pour les deux courbes.

Tous les résultats ultérieurs seront donc interprétés avec les hypothèses, lois et limitations entraînées par le modèle développé par Farge, en particulier en gardant à l'esprit la condition : "nombre de centres F très supérieur au nombre de pièges".

## 2 - 4 Variation en fonction de la température d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés avec des électrons de 1,7 MeV sous une incidence de  $45^\circ$ , avec un débit de  $10^{11} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ .

Les températures choisies étaient :  $+10^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-65^\circ\text{C}$ ,  $-100^\circ\text{C}$ .

### 2-4.1 Comportement des centres M ( $3700 \text{ \AA}$ )

Les variations de  $d_{370}$  et de  $d_{400}$  en fonction de l'énergie absorbée sont montrées figures 11 à 15.

On peut faire les constations suivantes :

- l'allure générale de la courbe se conserve, avec décomposition en deux droites de pentes différentes, la première étant cependant presque inexistante dans le cas de  $V_3N_4$  ;

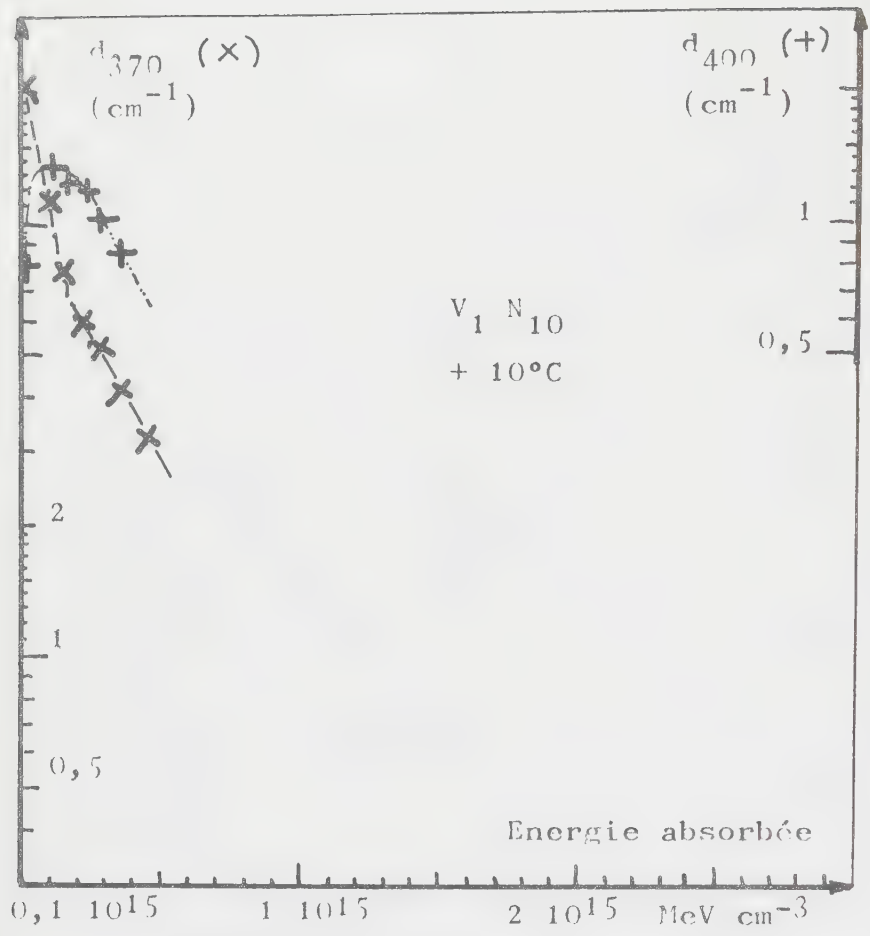


FIGURE 11

$d_{370}$  et  $d_{400}$  de E<sub>a</sub>  
à + 10°C

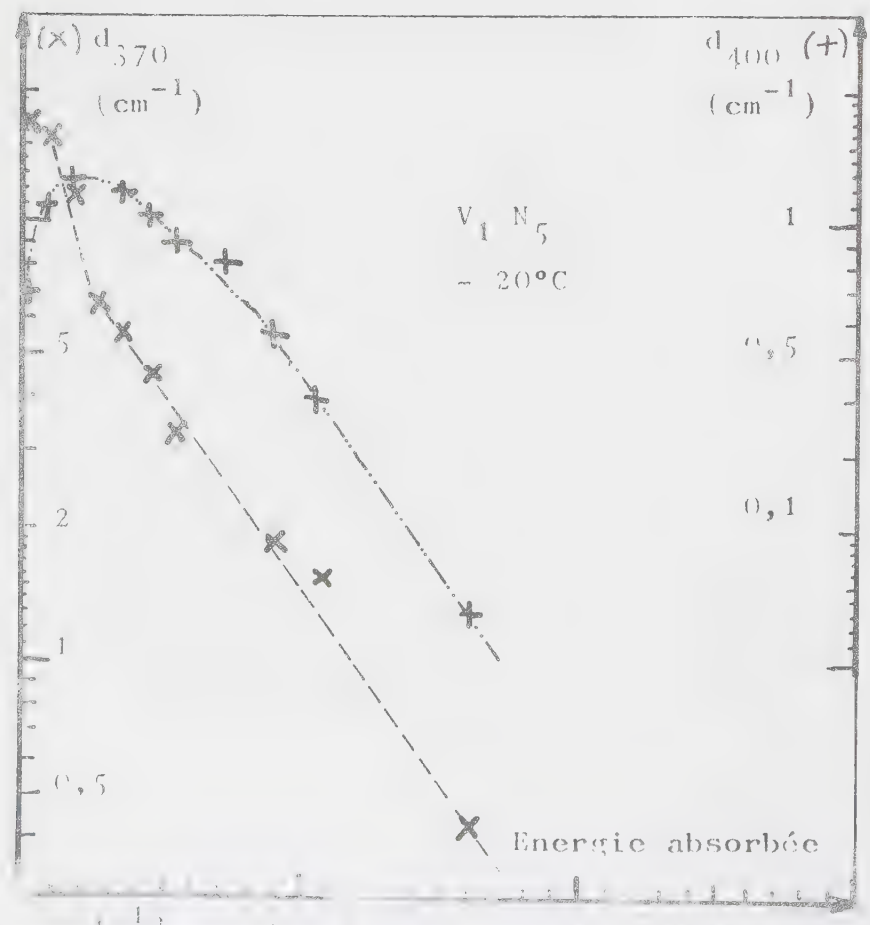


FIGURE 12

$d_{370}$  et  $d_{400}$  de E<sub>a</sub>  
à - 20°C

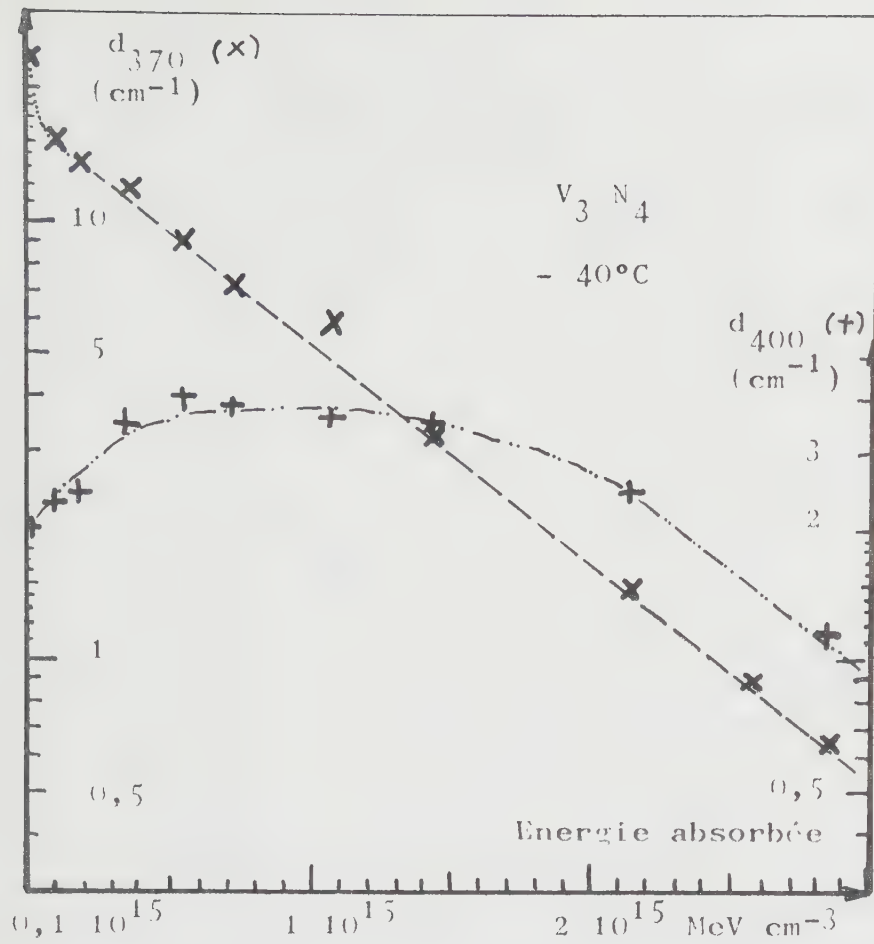


FIGURE 13

$d_{370}$  et  $d_{400}$  de  $E_a$   
à  $-40^\circ C$

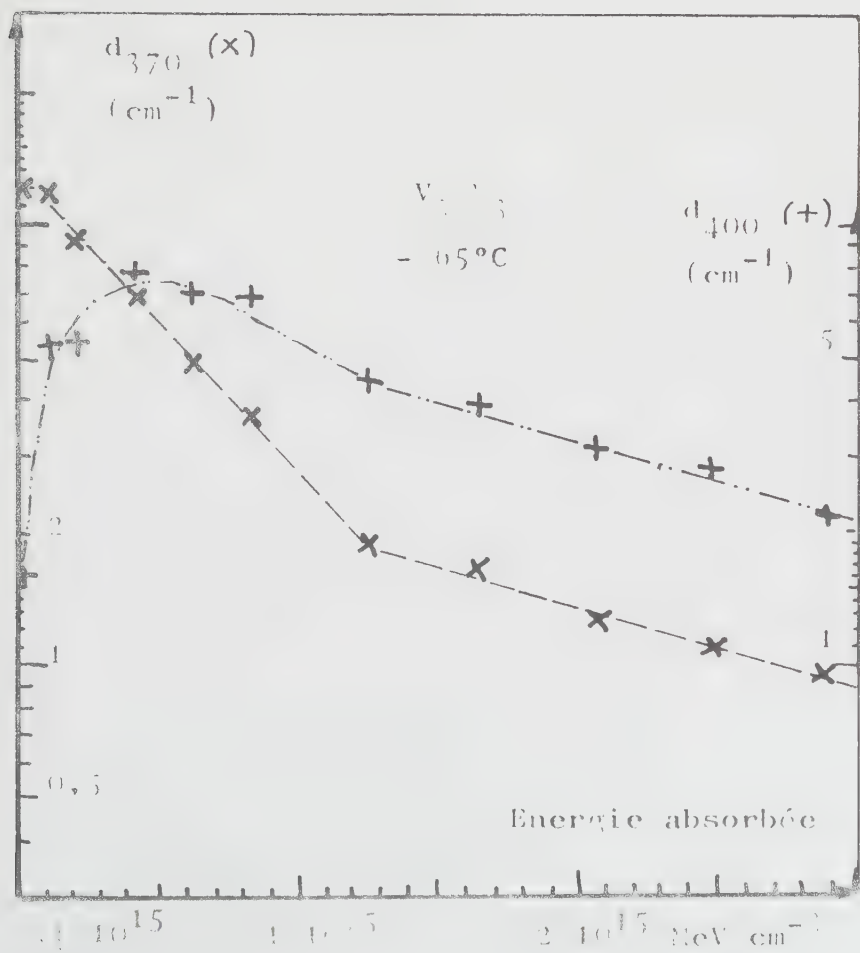


FIGURE 14

$d_{370}$  et  $d_{400}$  de  $E_a$   
à  $-65^\circ C$

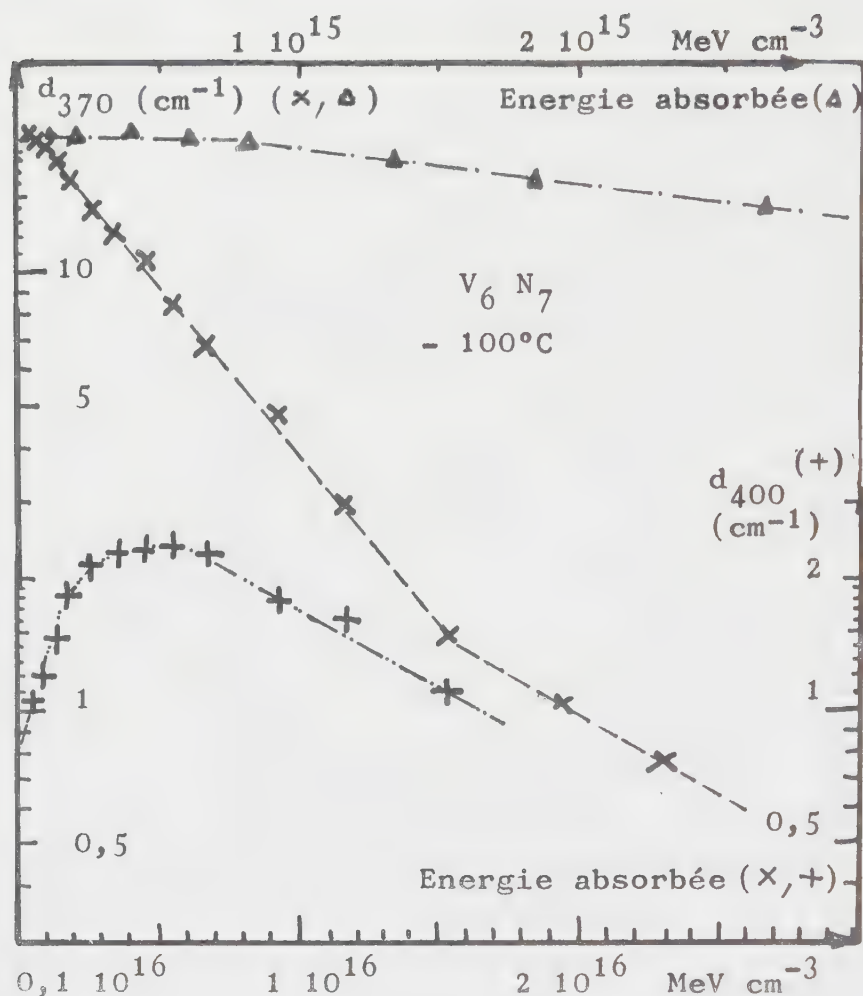


FIGURE 15 :  $d_{370}$  et  $d_{400}$  de  $E_a$  à  $-100^\circ\text{C}$

Les échelles des densités optiques sont les mêmes que celles des courbes précédentes, celle des énergies est comprimée. A titre d'exemple le début de la courbe  $d_{370}(E_a)$  est portée ( $\Delta$ ), avec comme axe le trait supérieur du cadre, dans les mêmes échelles que dans les figures 11 à 14.

- les irradiations effectuées à températures inférieures à  $0^{\circ}\text{C}$  ont été poursuivies jusqu'à ce que la bande M soit vraiment très peu marquée et cependant aucune des courbes ne semble s'écarter de l'allure théorique comme le faisaient celles obtenues à  $10^{\circ}\text{C}$  (Fig. 5 et 7).

- la bande à  $4000 \text{ \AA}$  commence par croître, puis décroît avec une pente égale à celle de la deuxième partie de la courbe ( $d_{370}, E_a$ ).

Les valeurs obtenues pour les pentes  $\alpha_1$  de la première partie et  $\alpha_2$  de la deuxième sont :

| Echantillon  | Température<br>$^{\circ}\text{C}$ | $\alpha_2, \text{MeV}^{-1} \text{cm}^3$ | $\alpha_1, \text{MeV}^{-1} \text{cm}^3$ |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| $V_1 N_{10}$ | + 10                              | $27,5 \cdot 10^{-16}$                   | $65,2 \cdot 10^{-16}$                   |
| $V_1 N_5$    | - 20                              | $20,8 \cdot 10^{-16}$                   | $56,5 \cdot 10^{-16}$                   |
| $V_3 N_4$    | - 40                              | $11,6 \cdot 10^{-16}$                   | ?                                       |
| $V_3 N_3$    | - 65                              | $4,56 \cdot 10^{-16}$                   | $14,8 \cdot 10^{-16}$                   |
| $V_6 N_7$    | - 100                             | $0,83 \cdot 10^{-16}$                   | $1,75 \cdot 10^{-16}$                   |

Elles sont tracées en fonction de  $1/T$  sur la figure 16. Les points correspondant à des températures inférieures à  $0^{\circ}\text{C}$  suivent une loi en  $\exp - W/kT$ . Selon le modèle développé par Farge (Réf. 1 et 2),  $W$  est l'énergie d'activation de l'interstitiel. On trouve ici pour  $\alpha_2$  :

$$W = 0,15 \text{ eV}$$

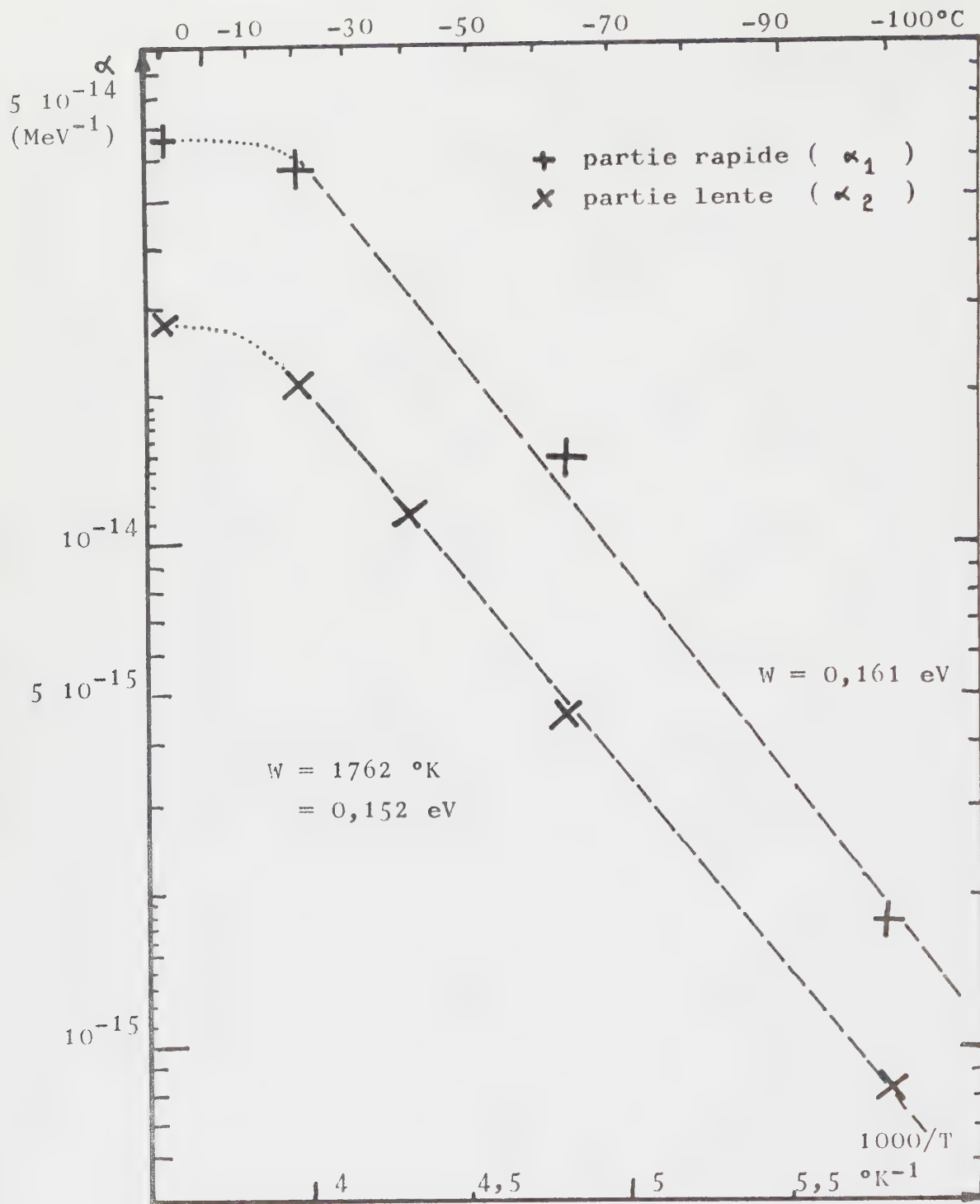


FIGURE 16 : Variation du taux de disparition des M sous irradiation en fonction de l'inverse de la température.

Le coefficient de la première partie semble suivre une loi analogue (probablement avec la même énergie d'activation) quoique de façon beaucoup moins précise. Aucune interprétation physique n'a été donnée à cette partie de la courbe.

De la figure 16, on déduit la valeur :

$$\alpha_0 = 2,3 \cdot 10^{-12} \exp(-(1762/T(^{\circ}\text{K}))) \text{ MeV}^{-1} \text{ cm}^3$$

Selon l'interprétation rappelée au §1, avec une concentration en F de  $1 \cdot 10^{17} \text{ F/cm}^3$  et un rapport des sections de capture estimé à 2, cela conduit à une valeur du taux K de création de paires F-H (cf. 1-2-1) égale à :

$$K = 0,23 \exp -(1762/T(^{\circ}\text{K})) \text{ paires/eV}$$

## 2 4-2 Comportement des centres M (4000 Å)

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que la décroissance finale de la bande à 4000 Å était identique à celle de la bande à 3700 Å. La figure 17 montre la courbe ( $d_{400}, E_a$ ) en échelle Log-Log. On constate, surtout sur les mesures effectuées à  $-100^{\circ}\text{C}$ , que la croissance initiale semble se faire suivant la loi :

$$d_{400} \propto E_a^{0.6}$$

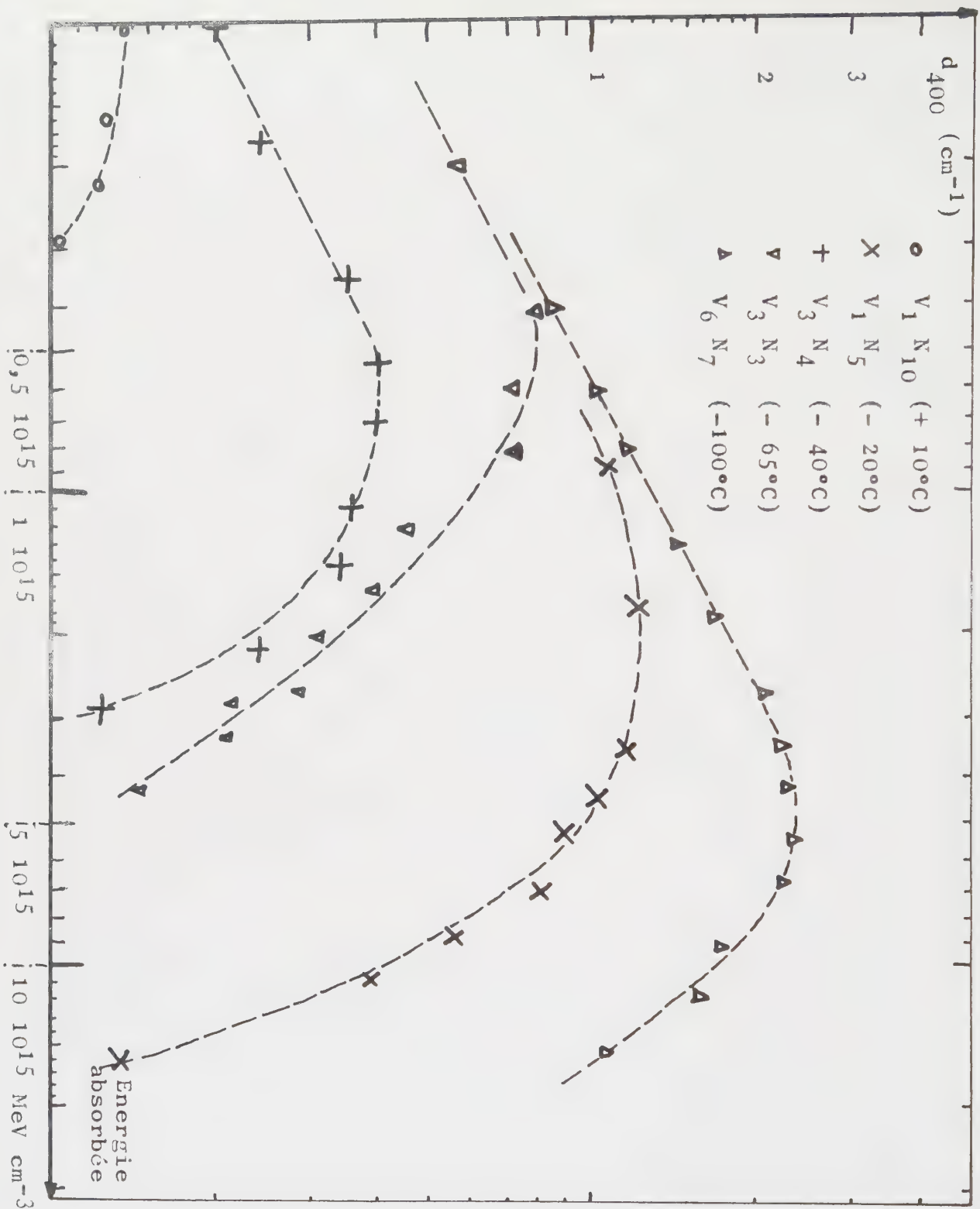


FIGURE 17  
Variation de la bande  
M à 4000 Å en fonction  
de l'énergie absorbée  
( $d_{406} = (1/e)$ ).  $\log T_i /$   
cf. § 2-4)

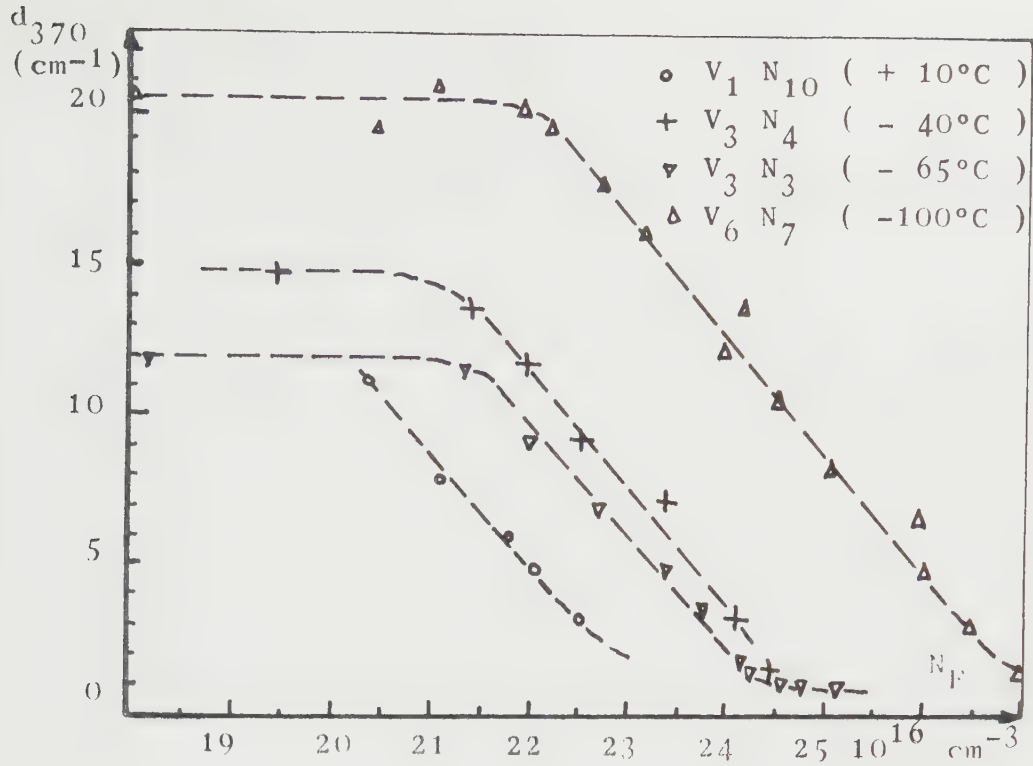


FIGURE 18 : Variation de la densité optique à  $3700 \text{ \AA}$  en fonction de la densité en centres F à plusieurs températures.

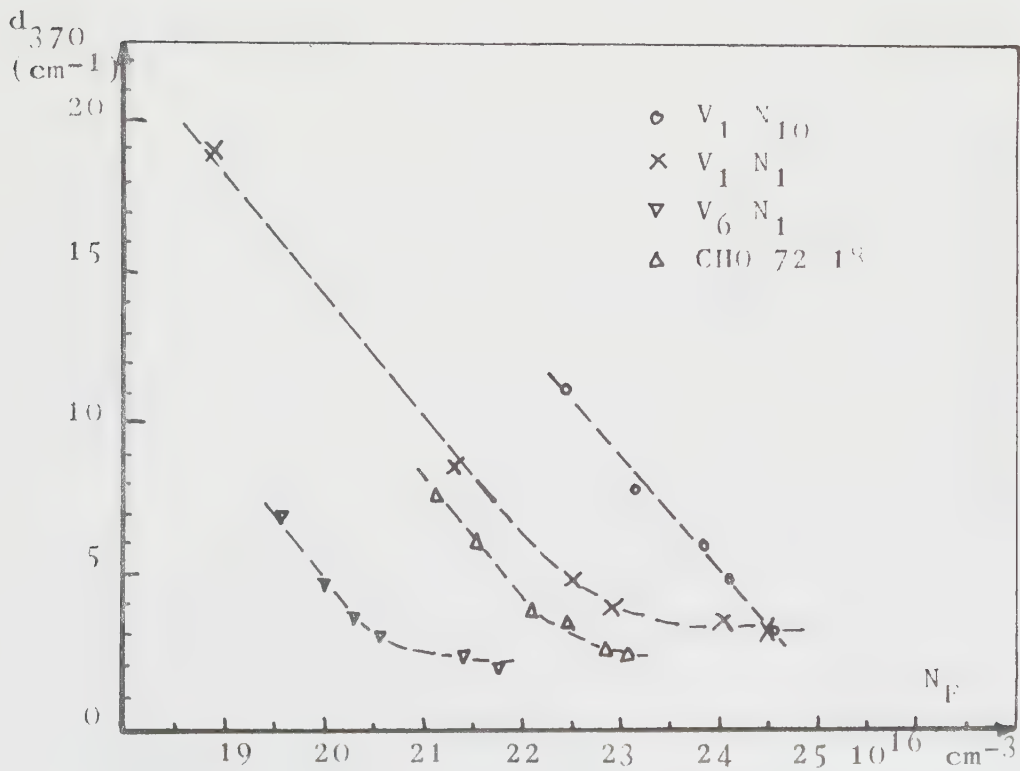


FIGURE 19 : Variation de la densité optique à  $3700 \text{ \AA}$  en fonction de la densité en centres F pour plusieurs échantillons à  $10^\circ\text{C}$ .

### 2-4-3 Comportement des centres F

Sur la figure 18 sont portées les courbes ( $d_{370}$ ,  $N_F$ ), sauf pour l'échantillon  $V_1N_5$  pour lequel la bande F n'a pu être suivie à la suite d'une pollution dans l'enceinte. On y constate, plus ou moins nettes suivant les échantillons, trois parties. La première, où on observe une croissance de la bande F sans grandes modifications de la bande M. Cette partie correspond d'ailleurs à un palier sur les courbes ( $d_{370}$ ,  $E_a$ ) des figures 12 à 15. La deuxième, où une relation linéaire apparaît entre les nombres de centres. Si on admet qu'avec la disparition d'un M(3700) coïncide l'apparition de deux F alors on constate qu'une absorption  $d_{370}$  de  $1\text{cm}^{-1}$  correspond à  $1,26 \cdot 10^{15} \text{ M/cm}^3$  :

$$d_{370} = 1\text{cm}^{-1} \rightleftharpoons N_{M370} = 1,26 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Cette relation a été établie avec l'hypothèse que la variation du nombre de centres M ( $4000 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) est négligeable devant celle des M( $3700 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ); c'est-à-dire, comme le pic d'absorption à  $4000 \overset{\circ}{\text{Å}}$  est très petit par rapport à celui à  $3700 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , en supposant que les forces d'oscillateur de ces deux types de centres sont de même ordre.

La troisième partie, enfin, montre la formation des centres F sous l'action du rayonnement alors que la bande M est pratiquement éliminée. Sur la figure 19 on constate que ce stade commence plus tôt à  $10^\circ\text{C}$ .

## 2 - 5 Remarques sur l'écart à la courbe théorique observé à + 10°C

Les expériences précédentes (sauf, bien sûr, celles décrites au § 2-3) ont toutes été faites avec des concentrations en F très voisines, afin d'avoir des résultats comparables.

Selon le modèle de Farge, le taux  $\alpha$  de disparition des centres M doit être proportionnel à l'inverse de la densité en centres F, mais cette densité varie au cours de l'irradiation si on ne considère pas les centres M comme comptant pour 2 F.

E. Sonder (Réf. 7) attribue à cette cause l'écart observé entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques et rattrape cette différence par le biais d'une abscisse adéquate :  $E_a/N_F$ .

Cette opération a été tentée sur le fluorure de magnésium, un écart ayant également été observé, du moins sur les irradiations faites à température suffisamment élevée.

L'échantillon  $V_1N_{10}$  a été ré-irradié avec des électrons de 1,7 MeV, au débit de fluence de  $7 \times 10^{10} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$ , à une température de 10°C.

La figure 20 montre la décroissance de la bande M en fonction de l'énergie absorbée. On y observe nettement l'écart à la courbe théorique.

L'écart n'est pas résorbé lorsque cette même quantité est portée en fonction de  $E_a/N_F$ .

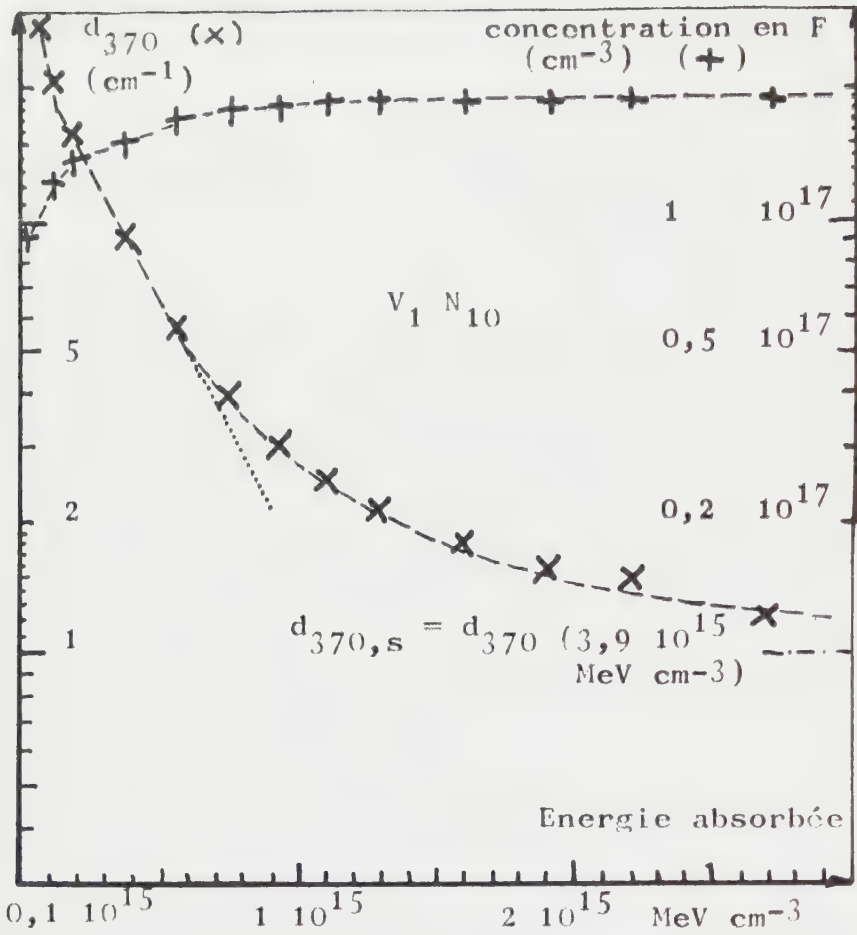


FIGURE 20

$d_{370}(E_a)$

pour une irradiation très poussée. La variation simultanée du nombre de centres F est également portée.

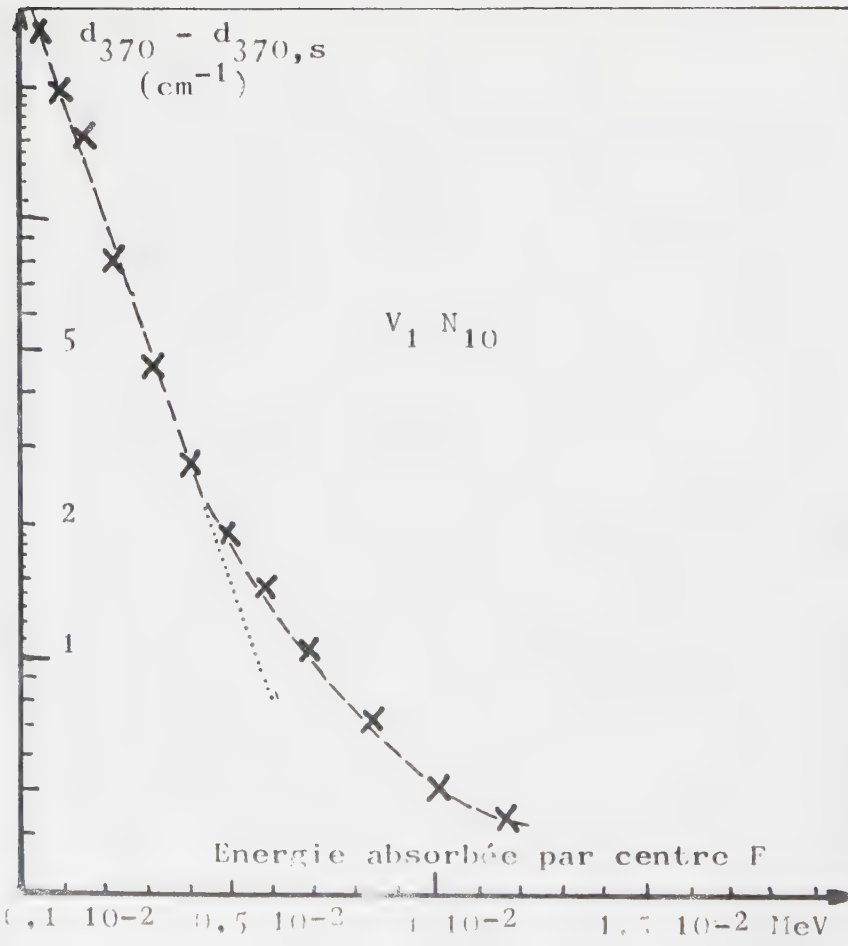


FIGURE 21

Variation de  $d_{370} - d_{370,s}$  en fonction de  $E_a/N_F$

On peut partir d'une autre hypothèse, à savoir que la loi

$$N_M = N_{M0} \exp - \alpha E_a$$

n'est vraie que si  $N_M$  représente les centres M en excès par rapport à ceux obtenus sous irradiation, ce qui donne pour le nombre total de centres la loi :

$$N_{MT} = N_{M0} \exp(-\alpha E_a) + N_{MS}$$

En prenant pour  $N_{MS}$  le nombre de centres M résiduels après irradiation (donc pourtant en le surestimant), on constate qu'on n'arrive pas non plus à supprimer l'écart.

La figure 21 montre le résultat obtenu en combinant les deux calculs précédents, soit  $N_{MT} - N_{MS}$  (représentés par les densités optiques correspondantes) en fonction de  $E_a/N_F$ , ce qui, outre qu'étant d'une complexité qui lui ôte beaucoup de signification, s'avère encore insuffisant.

On peut, dès lors, suggérer les points suivants :

- dans le  $MgF_2$ , le nombre d'interstiels libres sous irradiation n'est pas contrôlé par la concentration en centres F libres mais par la concentration totale de ces centres,

libres ou formant des centres complexes, c'est-à-dire que la section de capture d'un interstitiel par un M est bien approximativement égale à deux fois celle d'un F ;

- l'écart observé est probablement dû à l'intervention de mécanismes non inclus dans le modèle, la figure 16 montrant que le point à  $+10^{\circ}\text{C}$  ne s'aligne pas sur la ligne moyenne définie par les autres, et les ré-irradiations à plus basses températures n'ayant jusqu'à maintenant pas montré cette divergence (Fig. 8 à 11).

Ces mécanismes pourraient être liés à la présence de nombreuses impuretés dans le matériau ou, plus probablement, au fait que la mobilité des lacunes n'est, à ces températures, plus négligeable.

### 3 - CONCLUSION

Pooley et Buckton (Réf. 36) ont observé au cours de leurs irradiations de  $\text{MgF}_2$  à la température ambiante, une influence de l'intensité qu'ils interprètent grâce à l'hypothèse de Pooley qui lie la cinétique de dégradation à la mobilité des centres  $V_K$ .

Cette influence n'a pas été constatée par nous (cf. Chapitre I), pas plus qu'elle ne semble apparaître dans les résultats de Sibley et Facey (Réf. 37).

Cette variation dans le comportement du matériau, peut éventuellement être expliquée, si on suit Guillot et Pinard (Réf. 31), par l'utilisation d'échantillons ayant des taux différents d'impuretés. Les cristaux utilisés par Pooley et Buckton seraient alors plus purs que les nôtres ce qui est tout à fait probable. Pour pouvoir proposer cette explication il faut que la cinétique soit conditionnée par la mobilité des interstitiels.

Les nombres des centres M absorbant à  $3700 \text{ \AA}$  et  $4000 \text{ \AA}$  subissent, d'après nos résultats, une diminution sous ré-irradiation suivant une loi exponentielle, avec une constante de temps inversement proportionnelle à la concentration en centres F.

La conclusion à tirer est que la cinétique de création de défauts dans le  $\text{MgF}_2$  est gouvernée, du moins entre  $170^\circ\text{K}$  et  $270^\circ\text{K}$ , par les processus secondaires dûs à la présence d'interstitiels libres et mobiles dans le cristal. Ce fait est conforme aux prédictions du modèle de Farge, qui s'avère donc, dans un matériau assez différent des halogénures alcalins pour lequel il a été conçu, plus efficace que les modèles faisant intervenir la mobilité des centres  $V_K$  ou des centres  $F^+$ .

On peut résumer plus en détail les résultats obtenus.

Dans le  $\text{MgF}_2$  la bande à  $3700 \text{ \AA}$ , qu'elle soit formée thermiquement ou optiquement, diminue sous ré-irradiation aux électrons.

La fonction liant la densité optique correspondant aux M ( $3700 \text{ \AA}$ ) à l'énergie absorbée  $E_a$  comprend, outre parfois un petit palier où se produit la formation de centres F non accompagnée de disparition de centres M, trois zones :

- une première partie à décroissance rapide, s'accommodant d'une loi du type

$$N_M = N_{M1} \exp - \alpha_1 E_a$$

- une deuxième partie à décroissance plus lente, la loi étant également du type

$$N_M = N_{M2} \exp - \alpha_2 E_a$$

- enfin, une troisième partie où le nombre de centres M est supérieur à celui prévu par l'équation précédente. Le phénomène n'a jusque là pas été observé sur les échantillons irradiés en dessous de  $0^\circ\text{C}$ .

La bande à  $4000 \text{ \AA}$ , inexistante ayant ré-irradiation sur les échantillons où les centres complexes ont été obtenus par maintien à température ambiante, commence par croître selon une loi

$$d_{400} = C^{\text{ste}} E_a^{0,5}$$

puis décroît suivant

$$d_{400} = C^{\text{ste}} \exp - \alpha_2 E_a$$

La bande d'absorption à  $3200 \text{ \AA}$  disparaît bien trop vite pour avoir pu être suivie.

Pour ce qui est des centres F, en portant sur un graphique la courbe  $(d_{370}, N_F)$  on constate que dans tous les cas apparaît une partie linéaire qui, si on suppose qu'à la disparition d'un M ( $3700 \text{ \AA}$ ) correspond l'apparition de deux F, conduit à adopter la relation permettant de chiffrer le nombre de centres M ( $3700 \text{ \AA}$ ) :

$$d_{370} = 1 \text{ cm}^{-1} \rightleftharpoons N_{M3700} = 1,26 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

La variation du taux  $\alpha_2$  de disparition de M avec la température, entre  $-20^\circ\text{C}$ . et  $-100^\circ\text{C}$ ., suit une loi du type :

$$\alpha_2 = \alpha_{2,0} \exp - W/kT$$

à laquelle on peut associer :

$$\alpha_{2,0} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{MeV}^{-1} \text{cm}^3$$

$$W = 0,15 \text{ eV ou } 1762^\circ\text{K}$$

compte tenu de la concentration moyenne en centres F et de l'approximation consistant à évaluer la section de capture d'un centre M à deux fois celle d'un centre F, le taux de création de paires F-H séparées peut alors être estimé :

$$K = 0,23 \exp - (1762/T(^{\circ}\text{K})) \text{ paires/eV}$$

Conformément à l'hypothèse de Sonder (Réf. 8) W est assimilée à l'énergie nécessaire pour séparer complètement les paires, qui est très voisine de l'énergie de diffusion de l'interstitiel.

La variation de  $\alpha_1$  semble suivre une loi analogue à celle de  $\alpha_2$ , quoique de façon bien moins nette, avec une énergie d'activation identique ou très proche.

Les résultats des irradiations accomplies à  $+10^{\circ}\text{C}$  ne vérifient pas ces lois. L'un des phénomènes négligés dans le modèle de Farge, vraisemblablement la mobilité des centres  $\text{F}^+$ , doit alors ne plus être négligeable.

Enfin, le dernier point à noter est le suivant : le domaine de température exploré descend jusqu'à  $170^{\circ}\text{K}$ . Une irradiation sur un échantillon vierge, accomplie dans les mêmes conditions, provoque la formation de centres F qui disparaissent complètement lors du réchauffement aux températures observées par Sibley et Facey.

Si on adopte l'interprétation donnée au comportement du  $\text{MgF}_2$  par Buckton et Pooley, ceci devrait être caractéristique de la formation de paires liées uniquement.

Ceci est en contradiction avec nos résultats obtenus sur les centres M qui montrent, au contraire, qu'il existe alors des interstitiels libres dans le cristal.



REFERENCES

1. KONDO, HIRAI, UETA - Jour. Phys. Soc. Jap. 33, 151 (1972)
2. ITOH, ROYCE, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 137, A 1010 (1965)
3. ITOH, ROYCE, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 138, A 1766 (1965)
4. SONDER, SIBLEY - Phys. Rev. 140-2A, A539 (1965)
5. SONDER - Phys. Stat. Sol. 35, 523 (1969)
6. SONDER, SIBLEY - Chap. 4 "Point Defects in Solids" - Crawford and Slifkin Editors - Plenum Press (1972)
7. SONDER - Phys. Rev. B5, 3259 (1972)
8. SONDER - Journal de Physique, Colloque C9-34, C9-483 (1973)
9. BUCKTON, POOLEY - Jour. Phys. C - Sol. Stat. Phys. 5, 1553 (1972)
10. BESSENT, HAYES, HODBY, SMITH - Proc. Roy. Soc. A, 309 69 (1969)
11. HAYES - Journal de Physique, Colloque C9-34, C9-499 (1973)
12. DURAND, FARGE, LAMBERT - Jour. Phys. Chem. Solids 30, 1353 (1969)
13. FARGE - Jour. Phys. Chem. Sol. 30, 1373 (1969)

14. MITCHELL, WIEGAND, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 121, 484 (1961)
15. MITCHELL, WIEGAND, SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev. 117, 442 (1960)
16. PRZIBRAM - Irradiation Colours and Luminescence - Pergamon Press (1956)
17. POOLEY - Brit. Jour. Appl. Phys. 17, 855 (1966)
18. POOLEY - Proc. Phys. Soc. 89, 723 (1966)
19. GOLDSTEIN - Sol. Stat. Comm. 4, 621 (1966)
20. GOLDSTEIN - Phys. Stat. Sol. 20, 379 (1967)
21. NOUAILHAT, HERRMANN, GUILLOT, PINARD - Proc. of the 1971 International Conference on Color Centers - Reading - Abs. 184 (1971)
22. VARLEY - Jour. Phys. Chem. Sol. 23, 985 (1962)
23. SCHNATTERLY, COMPTON - Phys. Rev. 135, A 227 (1964)
24. SONDER, WALTON - Phys. Lett. 25A, 222 (1967)
25. HOBBS, HUGHES, POOLEY - Proc. Roy. Soc. Lond. A 332, 167 (1973)
26. BARBER - Jour. Appl. Phys. 36, 3342 (1965)
27. BARBER - Phys. Stat. Sol. 16, 531 (1966)

28. COMINS - Phys. Stat. Sol. (b) 43, 101 (1971)
29. COMINS - Phys. Stat. Sol. (b) 43, 113 (1971)
30. CRAWFORD - Adv. Phys. 17, 93 (1968)
31. GUILLOT, PINARD - Compte rendu de la troisième réunion annuelle du Groupe "Cristaux Ioniques" à Grenoble - p. 45 (1973)
32. Van den BOSCH - Radiation Effects 8, 63 (1971)
33. Van den BOSCH - (Résultats communiqués par l'auteur)
34. AGULLÓ-LÓPEZ, JAQUE - Jour. Phys. Chem. Sol. 32, 2009 (1971)
35. AGULLÓ-LÓPEZ, JAQUE - Preprint 10, Departamento de Fisica de la Universidad Autonoma de Madrid (1973)
36. BUCKTON, POOLEY - Jour. Phys. C. Sol. Stat. Phys. 5, 1553 (1972)
37. SIBLEY, FACEY - Phys. Rev. 174-3, 1076 (1968)
38. BOURRIEU, SCHUTTLER - NT/O2/24/71 - Publication DERTS



## C O N C L U S I O N



Notre travail a porté essentiellement sur la formation des défauts dans le fluorure de magnésium irradié par des électrons.

Nous avons, de plus, été amenés à rassembler quelques résultats d'observation sur l'évolution de ces défauts après leur création, car les informations expérimentales sur ce matériau sont peu abondantes.

Les mécanismes de création de centres ont été étudiés en distinguant entre les processus primaires (ou événements se produisant entre l'interaction radiation-réseau et la formation d'une paire F-H) et les processus secondaires (ou événements se produisant entre l'apparition de la paire F-H et l'observation de défauts stables).

Différents modèles de processus primaires existent, parmi lesquels les mécanismes non-intrinsèques, ceux faisant intervenir les doubles ionisations et ceux, dérivés des calculs de Pooley, commençant par une simple ionisation.

Ces derniers sont à l'heure actuelle, bien que le détail des états intermédiaires reste obscur, à peu près complètement admis pour les halogénures alcalins car ce sont les seuls pouvant rendre compte du rendement élevé de la création des défauts.

Le fluorure de magnésium est très résistant aux radiations et sa structure ne permet pas le déroulement de séquences de collisions focalisées, aussi la formation des centres à partir de chocs directs ou de doubles ionisations n'y est-elle pas impossible à priori.

Nous avons montré, par des irradiations avec des électrons de diverses énergies, que l'existence d'un mécanisme utilisant l'ionisation est probable.

Nous avons ensuite étudié la cathodoluminescence qui est, dans le modèle de Pooley, le phénomène concurrent de la production de défauts.

Elle se traduit, dans le  $\text{MgF}_2$ , par une bande d'émission d'une largeur de près d'un millier d'Ångströms, située au voisinage de  $4000 \text{ Å}$ , dont l'intensité est constante au-dessous de  $65^\circ\text{K}$  et peut être considérée comme nulle au-dessus de  $125^\circ\text{K}$ .

Les résultats obtenus en faisant varier le débit de l'irradiation de  $5 \cdot 10^{11}$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ MeV cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  montrent qu'il ne se produit pas d'interaction entre les trous auto-piégés.

Une certaine anti-corrélation entre la cathodoluminescence et la production de défauts apparaît, conformément aux prévisions de Pooley. Elle est cependant assez floue, comme dans le  $\text{KCl}$ , et il faut s'attendre à ce que les phénomènes secondaires aient une grande importance.

Ces derniers, qui conditionnent l'allure de la cinétique de dégradation, sont dûs à la présence d'un élément mobile qui peut être, selon les modèles, l'exciton, l'interstitiel ou la lacune.

Nous avons fait des expériences de disparition par ré-irradiation de centres M en excès. Nous observons un comportement qui s'interprète bien avec les hypothèses du modèle de Farge, c'est-à-dire en considérant que seule la mobilité de l'interstitiel intervient entre  $-20$  et  $-100^\circ\text{C}$ .

Le nombre de centres M diminue exponentiellement avec la dose absorbée, avec un taux  $\alpha_2$  de disparition vérifiant :

$$\alpha_2 = \alpha_{2,0} \exp - W/kT$$

$$\alpha_{2,0} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ MeV}^{-1} \text{ cm}^3$$

$$W = 0,15 \text{ eV ou } 1762^\circ\text{K}$$

Avec une approximation consistant à évaluer la section de capture d'un interstitiel par un centre M à deux fois celle par un centre F, le taux K de création de paires F-H séparées peut alors être estimé à :

$$K = 0,23 \exp - (1762/T(^{\circ}\text{K})) \text{ paires/eV}$$

Conformément à l'hypothèse de Sonder, W est assimilé à l'énergie nécessaire pour séparer complètement les paires, et est très voisine de l'énergie de diffusion de l'interstitiel.

La formation de centres M peut se faire grâce à une activation thermique de la diffusion des centres F, en laissant évoluer dans le noir, après irradiation, les échantillons de  $\text{MgF}_2$ .

La principale constatation est alors que les phénomènes mettent un temps extrêmement long pour se stabiliser, donc que la mobilité des centres F est très faible au voisinage de la température ambiante.

De plus, la portée de l'attraction de nature covalente se produisant entre deux centres F est telle, compte tenu de la constante diélectrique du matériau et du faible diamètre des

ions fluor, qu'il existe une probabilité élevée pour que les centres F restent assez longtemps en interaction sans former immédiatement un centre M.

Nous avons pu, de façon qualitative, interpréter l'évolution de la bande M dans le  $\text{MgF}_2$  maintenu à diverses températures avec un modèle simplifié et schématique qui s'appuie sur les deux constatations énoncées ci-dessus.

Nous avons, par ailleurs, mesuré les énergies d'activation des dissociations de centres M qui sont de 0,19 eV pour les centres M absorbant à  $3700 \text{ \AA}$  et de 0,12 eV pour ceux absorbant à  $4000 \text{ \AA}$ . D'après nos observations, basées sur les relations entre concentrations, le centre absorbant à  $3200 \text{ \AA}$  serait un centre  $\text{F}_3$  et non un centre M.

Ces résultats ont fait l'objet de résumés plus détaillés dans les conclusions des chapitres les concernant.

Un certain nombre de points (par exemple l'intervention de phénomènes liés à la présence de centres  $\text{F}^+$  à température ambiante) ont juste été constatés, quelques autres (c'est le cas de l'évolution des centres M) ont été assortis d'une interprétation à peine esquissée. Ils devraient donner lieu à des travaux plus approfondis.

De façon générale, beaucoup d'études restent à faire dans le fluorure de magnésium. Nous avons montré que la comparaison de ce composé avec les halogénures alcalins, dont il diffère surtout par la structure cristallographique, avait un sens dans le domaine de la création des défauts. Peut-être

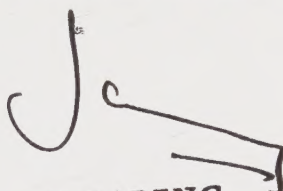
le problème des états intermédiaires intervenant dans le processus primaire de formation des centres, non résolu à ce jour, gagnerait-il à être abordé en disposant ainsi d'une gamme de matériaux plus variée.



Autorisation de Soutenance accordée  
TOULOUSE, le 18 SEP. 1974

Le Président  
de l'Université PAUL-SABATIER :



  
L. LARENG





